This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

HX HCNY 7

135, 61

Bd. May, 1881.

SIGILL: COLL: HARVARD: CANTAB: NOV: ANGL: 1650.
CHRISTO ET ECCLESIAE

BOUGHT WITH
THE INCOME FROM
THE GIFT OF
MRS. HARRIET J. G. DENNY,
OF BOSTON.

30 Jan., 1880 – 24 Jan. 1881.

SCIENCE CENTER LIBRARY

Rebound

SEP 26 1944

FEB 1 1881

CHEMISCHES

CENTRAL-BLATT.

6 – 115

REPERTORIUM

FÜR

REINE, PHARMACEUTISCHE, PHYSIOLOGISCHE UND TECHNISCHE CHEMIE.

DRITTE FOLGE. XI. JAHRGANG.

MIT 6 TAFELN, SYSTEMATISCHER INHALTS-ÜBERSICHT, SACH- UND AUTORENREGISTER.

LEIPZIG,
VERLAG VON LEOPOLD VOSS.
1880.

SCIENCE CENTER LIBRARY

1880, Jan. 30 — 1881, Jan. 24.

Denny fund.

Systematisches Register.

I. Allgemeines und Physikalisches.

Allgemeines.

Verflüchtigung feser Körper im Vacuum (Herman) 321. Flüssiger Zustand der Materie (Carnelley) 641. Kritischer Zustand der Gase (Ramsay) 721. Lösung von Körpern in Gasen (Lenier) 721. Materie (Schischkoff) 721. Kritische Temperatur (Hannay) 785. Verdampfung ohne Schmelzung (L. Meyer) 785.

Gase.

Compression von Gasgemengen (Cailletet) 145. Diffusion (Joulin) 289. Diffusion der Gase (v. Obermayer) 465.

Flüssigkeiten.

Spannung an der Grenze zweier Flüssigkeiten (Alexejeff) 4. Spec. Zähigkeit der Flüssigkeiten (Pribram und Handl) 182. Diffusion von Salzlösungen (Schuhmeister) 209. Constitution der Flüssigkeiten (Cantoni) 209. Ausdehnung des Wassers durch Wärme (Cassamajor) 290.

Wärme.

Spectropyrometer (Crova) 145. Messung hoher Temperaturen (Crafts und Meier) 274. 401. Bestimmung hoher Temperaturen (Deville und Troost) 290. 305. Strahlende Wärme (Lecher u. Perntner) 577.
Spec. Wärme (Flawitzki) 578. Neesen 722.

Elektricität.

Quelle der elektromotorischen Kraft (Sekulic) 146.
Galvanische Elemente (Exner) 97. (Thomsen) 787. Elektrolytische Resultate (Smith) 291. Daniell'sches Element (v. Hepperger) 578. Theorie des galvanischen Elementes (Exner) 578.

Licht.

Optische Verschiedenheit durchsichtiger Körper (Dvorak) 97. Molecularrefractionsvermögen (Janovsky) 465.
Spectren des Wasserstoffes, Quecksilbers und Stickstoffes (H. Vogel) 4. Wasserstofflinien (Vogel) 209. Spectroskopische Untersuchungen (Ciamician) 578.
Constante Natronflamme (Fleck) 146.
Photochemie des Quecksilberchlorides (Eder) 2. Jodide im Lichte (Leeds) 722.

Apparate.

Bestimmung des spec. Gewichtes der Flüssigkeiten (Sommerkorn) 146. Wasserquecksilberluftpumpe (v. Babo) 191. Bestimmung des atmosphärischen Wasserdampfes (Rüdorff) 192. Best. des Wasserdampfes (Hasselt) 443. Sprengelpumpe (Rood) 773.
Brennwerthbestimmung (F. Fischer) 97. Elektrischer Thermoregulator (Scheibler) 180. Thalpocasimeter (Klinghammer) 240. Temperaturbestimmung (Meyer) 274.
Galvan. Elemente (Moser) 272. (Wilson) 440. (d'Arsonval 641. Volta'sches Element (Wöhler) 642. Regulator für elektrisches Licht (Latschinoff) 722. Galvanische Batterie (Andersen) 736.
Chemisches Photometer (Eder) 2. Appar. zur Desinfection (v. Than) 179. Quetschhahn (Jüptner) 179. (Kries u. Jüptner) 179. Schüttelapparat (Schwarzenbach) 180. Ozonisator (Leeds) 186. Gasbrenner (Godefroy) 187. Continuirlich wirkender Deplacirungsapparat (Guérin) 189. Apparat zur Bestimmung der Bildungswärme des Chloralhydrates (Berthelot) 191. Appar. zur Dampfdichtebestimmung (W. Smith) 401. 580. Ofen zum Erhitzen geschlossener Röhren (W. Smith) 402. 580. Extractionsapparat (Gantter) 442. Trocken-

apparat (Müncke) 444. Gebläselampe Schober) 444. Scheidetrichter (Kolbe u. Meyer) 447. Probirwage (Westphal) 448. Niederschläge (Andrejeff) 722. Analytische Wagen (Markl) 722. Explosionsofen (v. Babo) 771. Apparate (Berthelot) 771. Apparat zur Verhütung des Eindampfens (Süss) 774. Bestimmung der Löslichkeit (Stolba) 773. Elektrischer Schmelztiegel (Siemens) 776. Detonator (Berthelot) 778. Filtriren unter Druck 778.

II. Allgemeine Chemie.

Allgemeines.

Dampfdichtebestimmung (V. Meyer und Züblin) 4. Beziehungen der physikalischen Eigenschaften zur chemischen Constitution (Brühl) 17. 481. Löslichkeit von NaCl- und KCl_2-Gemischen (Schönach) 20. Status nascens (Tommasi) 49. (Phipson) 49. Chemische Constanten (Janowski) 57. Zersetzungstemperatur der Dämpfe (Würtz) 65. Verwendung des Al in Laboratorien (Stolba) 66. Specif. Volumen und Krystallisation (Thorpe und Watts) 81. 274. Wechselzersetzung zwischen Kaliumoxalat und Chlorbarium (Muir) 81. 274. Einfluss des Wassers bei chemischen Reactionen (Muir u. Slater) 81. 274. Fractionirte Destillation (Brown) 82. Isomorphismus (Baker) 82. 396. Dichte des Chlors bei hoher Temperatur (Crafts) 97. Sauerstoffstere (Schröder) 161. Chloralhydrat (Moitessier und Engel) 129. Gegenseitige Verdrängung der Haloide (Potilitzin) 129. Instrumente von Lavoisier (Truchot) 129. Constitution und Beziehung zum Lichte (Brühl) 129. 580. 657. Diffusion (St.-Cl. Deville) 189. Curven gesättigter Dämpfe (Mondésir) 193. Dichte der Gase bei hoher Temperatur (Crafts) 194. Periodische Atomicität (L. Meyer) 194. Schmelzpunkte (Schertel) 210. Dichts des Jods in der Hitze (Crafts und Meier) 273. 401. Dampfdichtebestimmungen in PCl_3-Dampf (Knecht) 274. Fractionirte Destillation (Brown) 274. Geschwindigkeit der Reactionen (Pawlowski) 274. Zahl der isomeren Paraffine (Herman) 321. Schmelzpunkte organ. Körper (Roster) 321. Kältemischungen (Ditte) 385. 482. (Berthelot) 386. Löslichkeit (Datt) 401. Diffusion von Salzen in Lösung (Long) 401. Chemisches Institut in Graz (Pebal) 401. Herstellung von Flüssigkeiten von best. Volumgewichte (Mylius) 401. Dampfdichte des Jods (V. Meyer) 402. 416. 481. Dissociation des Butylchloralhydrates (Engel und Moitessier) 402. Apparat zur Dampfdichtebestimmung (Meier und Crafts) 447. Bestimmung der Dampfdichte (Pettersson und Ekstrand) 469. 481. 772. Dampfdichtebestimmung (Pettersson und Eckstrand) 469. Dissociation des Jods (Naumann) 481. Dichte fester org. Verbb. (Schröder) 481. Best. der Dampfdichte (Bell und Teed) 481. 657. Kryohydrate (Offer) 482. Structur und Spectrum der Kohlenwasserstoffe (Hartley) 482. Spectren (Vogel) 491. Dampfdichte des Jods (Crafts) 497. (Berthelot) 580. Spec. Wärme und Ausdehnung der Elemente (Wiebe) 497. Relation zwischen Masse und Bildungswärme (Berthelot) 561. Dichte des Joddampfes (Troost) 561. Dampfdichte des Se und Te (Deville und Troost) 580. Doppelte Zersetzung bei Abwesenheit von Wasser (Potilitzin) 580. Chemische Stabilität gegen Schallschwingungen (Berthelot) 209. 580. Verbrennungswärme organischer Körper (v. Rechenberg) 514. 676. Gegen Richter (Kolbe) 657. Geschichte des Wortes Chemie (Smith) 657. Vertheilung der Salze in Lösungen (Soret) 657. Volumconstitution von Flüssigkeiten (Schroeder) 657. Chemische Affinitätsbestimmungen (Ostwald) 657. Volumverhältnisse und Verwandtschaft einiger Haloidsalze (Müller-Erzbach) 657. Zersetzung der Salze (Ditte) 722. Successive Umwandlungen Berthelot) 723. Dampfdichte einiger H_3N- u. H_4N-Verbindungen (Mixter) 723. Dampfspannungen (Winkelmann) 723. Siedepunkte (Dühring) 753. Apparat zur Bestimmung der Dampfdichte (L. Meyer) 769. (Piccard) 775. Bildungswärme der Haloidäther (Berthelot) 801. Einwirk. von Licht auf lösliche Jodide (Leeds) 801. Zersetzung der Jodide (Leeds) 801. Volumchemische Studien-(Ostwald) 801. Bildungswärme des Schwefelkohlenstoffes (Berthelot) 801. Periodisches Gesetz (Mendelejeff) 801.

Thermochemie.

Zersetzungstemperatur der Dämpfe (Deville) 4. Bildungswärme des Ammoniaks (Berthelot) 17. 580. Spec. Wärme der wässrigen HCl-Säure (Hammerl) 19. Auflösen von Alkoholen in Wasser (Alexejeff) 20. Kupferchlorür (Berthelot) 49. 737. Zusammenhang zwischen Lösungs- u. Verdünnungswärme (Berthelot) 49. Bildungswärme des Chloralhydrates (Würtz) 98. 201. (Berthelot) 98. 210. 737. Alkalische Amalgame (Berthelot) 129. Bildungswärme des Cyans (Berthelot) 129. (Thomsen) 161. Constitution der Amalgame (Berthelot) 130. Bildungswärme des

Cu_2Cl_2 (Thomsen) 161. Kohlensaure Salze (Thomsen) 194. Wasser auf Fluorsilicium und Fluorbor (Hammerl) 196. Affinitätsverhältnisse der Metalle (Thomsen) 196. Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes (Berthelot) 199. 738. Verbrennungswärme des Glycerins u. Aethylenglykols (Louguinine) 200. Chloralhydrat (Deville) 201. Moleculargewicht und Dampfdichte (Naumann) 274. Molecular- und spec. Gewicht von Flüssigk. (Thorpe) 275. 481. Bildungswärme der Oxyde des Stickstoffes (Berthelot) 321. 580. Bildungswärme des Ammoniaks (Thomsen) 321. 387. Verbindungen der Halogene (Berthelot) 337. Reciproke Verdrängungen der Halogene (Berthelot) 338. Erdsulfide (Sabatier) 353. Knallquecksilber (Berthelot und Vieille) 353. Flüchtige Chlormetalle (Meyer und Züblin) 354. Verbrennungswärme des Schwefels (Thomsen) 387. Chemisches Gleichgewicht (Muir) 321. 481. Bildungswärme der Oxyde des Stickstoffes (Thomsen) 387. 499. Dampfdichtebestimmung (Goldschmidt) 445. Verbrennungswärme der wichtigsten Kohlenwasserstoffe (Berthelot) 497. Verbrennungswärme von Alkoholen (Louguinine) 497. 675. Therm. Untersuchung über alkalische Sulfide (Sabatier) 562. Bildungswärme der Oxyde des Stickstoffes u. des Schwefels (Berthelot) 513. Verdampfungswärme von SO_3 (Berthelot) 562. Theorie der Kohlenstoffverbb. (Thomsen) 562. Bildungswärme der HCy und der Cyanide (Berthelot) 581. Organische Basen (Berthelot) 582. Auflösung von Chlor in Wasser (Berthelot) 609. Cyanwasserstoff (Thomsen) 610. Darstellung des Chlors (Berthelot) 658. Verbrennungswärme (Berthelot) 658. Atakamit (Berthelot) 673. Geschichte der Aether (Berthelot) 675. Kupferjodür (Berthelot) 723. Bildung der Salze (Berthelot) 737. Bildungswärme der Ueberschwefelsäure (Berthelot) 198. 738. Verbrennungswärme isomerer organ. Substanzen (Louguinine) 739. 780. Bildungswärme des Dimethyls (Berthelot) 803. PdJ und PdCl (Isambert) 806. Verbrennungswärme des Benzols (Thomsen) 807.

Constitution chemischer Verbindungen.

Explosionsgase (Sarran und Vieille) 391. Volum-Aequivalenz von O und Cl (A. W. Hofmann) 5.

Vorlesungsversuche.

Einwirk. von H auf Haloidsalze (Potilitzin) 20. Verflüssigung der Gase (Schulze) 186. Vorlesungsversuche (Merz u. Weith) 354. (Mills) 354. 771. Zersetzung von Wasserdampf durch Magnesium (Leffmann) 661. Auflösen von Salzen (Rosenfeld) 777. Absorption von Ammoniak und HCl durch Wasser (Rosenfeld) 779. Kupferoxyferrocyanür (Böttger) 783.

III. Anorganische Chemie.

Allgemeines.

Schmelzpunkte anorganischer Substanzen (Carnelley und Williams) 339. Oxydation von Haloidsalzen (Schulze) 339. Polyverbb. der Mineralchemie (Butlerow) 660.

Metalloide.

Sauerstoff.

Nitritbildung durch Ozon (Leeds) 211. Dichte des flüssigen Sauerstoffes (Offret) 417.

Relation des CO_2-Gehaltes in der Luft zur Windrichtung (Marié-Davy) 99. 417. Luftanalysen (Macagno) 225. Ozon beim Verdampfen (Böttger) 275. CO_2-Gehalt der Luft (Reiset) 417. 447. 530. (Schlösing) 529.

Ozonbildung beim Krystallisiren der Jodsäure (Leeds) 51. Ozonbildung bei Phosphorverbrennung (Mc Leod) 82. 257. Ozonbildung bei der Verbrennung von Leuchtgas (Ridout) 226. Ozonisatoren (Leeds) 51. Ozonisation (Hautefeuille u. Chappuis) 787. Ozon auf edle Metalle (Volta) 226. Ozon (Liebreich) 589. (Hautefeuille und Chappuis) 593. Ozon der Luft (Schöne) 593. 661. Beobachtung der Luft (Schöne) 661. Bildung von Ozon (Leeds) 530. Verdichtung u. Farbe des Ozons (Hautefeuille und Chappuis) 754.

Schwefel.

Pentathionsäure (Spring) 5. 340. (Takatsu u. Smith) 536. 661. Verbrennung von Schwefel in O. (Schützenberger) 82. Angebliche Nichtexistenz der Pentathionsäure (Kessler) 113. Darstellung von arsenfreier Schwefelsäure (Selmi) 210. Darstellung der Ueberschwefelsäure (Berthelot) 210. 738. Verbrennungsrückstand des Schwefels (Jones) 418. S auf Wasser (Colson) 594. SH_2 gegen Natriumhyposulfit (Bellamy) 661.

Selen.

Constitution der selenigen Säure (Michaelis und Landmann) 340. Darstellung des Selenwasserstoffs (Etard u. Moissan) 594.

Tellur.

Atomgewicht des Tellurs (Wills) 418.

Chlor.

Natur des Chlors (V. Meyer) 5. Chlor (Meyer und Züblin) 257. 661. Dichte des Chlors (Meyer) 661.

Jod.

Jod in hoher Temperatur (Meyer) 257. Dampfdichten (Meyer) 257.

Brom.

Dichte des Broms (Meyer und Zublin) 257. Darstellung des HJ (Etard u. Moissan) 594.

Stickstoff.

Nitrification (Schlösing und Müntz) 8. 72. (Davy) 82. Salpetersäure auf Nitrate (Ditte) 113. Nitritbildung durch Ozon (Leeds) 211. Constitution der salpetrigen Dämpfe (Witt) 226. Unterchlorsalpetersäure (Goldschmidt) 275. Einwirkung von $SnCl_2$ auf N-O-Verbindungen (Dumreicher) 594. 682. 697. 715.

Phosphor.

Leuchten des Phosphors (Müller-Erzbach) 5. Verbindung des PH_3 mit HCl (Lemoine) 275. PO_3Cl_2 auf Metalle und Metalloide (Reinitzer und Goldschmidt) 419. Schwefelphosphor (Schulze) 595. Phosphorpentajodid (Hampton) 788.

Arsen.

Lösungsmittel für A_2O_3 (Selmi) 226. Schmelzpunkt des As (Conechy) 340.

Antimon.

Atomgewicht des Antimons (Cooke) 20. 340. (Schneider) 595. Antimontrichlorid (Merz und Weith) 226. $SbCl_5$ gegen PCl_3 (Köhler) 418. Antimonzinnober (Teclu) 418. Explosives Antimon (M. y. Hernandez) 418. Silberbrechweinstein (Cooke) 419. Antimonchlorid auf CS_2 (Bertrand und Finot) 661. Feinzertheiltes Antimon (Böttger) 719.

Kohlenstoff.

Verhalten der Oxalsäure im Licht (Downes und Blunt) 5. Reduction der CO_2 durch Phosphor (Leeds) 20. Optische Eigenschaft des Russes (Rosicki) 100. Einwirkung in PH_4J auf CS_2 (Jahn) 161. Verbrennungsproduct des Leuchtgases (Wright) 340. 530. Krystallisirte Oxalsäure (Villiers) 340. Phosphoniumjodid auf CS_2 (Jahn) 340. Färbende Substanz in CS_2 (Reichl) 420. Spectrum des C (Lockyer) 754. Darstellung von Diamanten (Hannay) 754.

Bor.

Stellung des Bor (Etard) 755.

Kiesel.

Siliciumhydrür (Ogier) 66. Kieselfluorwasserstoffhydrat (Kessler) 530. HCl auf Kieselfluorkalium etc. (Stolba) 595. Siliciumoxydhydrat (Bemmelen) 626.

Wasserstoff.

Darstellung von Wasserstoff (Selmi) 226.

Darstellung von ammoniakfreiem, destillirtem Wasser 78. Bildung von Wasserstoffsuperoxyd (v. Babo) 162. (Böttger) 162. Zersetzung von Wasserdampf durch Magnesium (Leffmann) 661.

Zersetzung des H_2O_2 durch Kaliumpermanganat (Berthelot) 275. 738. Verhalten von H_2O_2 zu KJ (Schöne) 340. Zersetzung des H_2O_2 (Schöne) 340. Stabilität des Wasserstoffsuperoxydes (Berthelot) 340. Bildung von H_2O_2 (Leeds) 530.

Einwirkung von H_2O_2 auf Ag_2O (Berthelot) 257. 738.

Metalle.

Allgemeines.

Reduction der Metalloxyde durch Wasserstoff (Müller-Erzbach) 20. Einwirkung von H auf Haloidsalze (Potilitzin) 20. Spectroskopische Untersuchung der Metalldämpfe (Lockyer) 33. Schwefelwasserstoff und schwere Metalle (Delffs) 162. Metalle auf PO_3Cl_2 (Reinitzer und Goldschmidt) 419.

Kalium.

Dampfdichte des Kaliums (Dewar u. Scott) 82. Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Cyankalium (Baudrimont) 100. Dampfdichte von K und Na (Meyer) 259. Verdrängung des Cl durch Br in KCl (Potilitzin) 611.

Natrium.

Dampfdichte des Natriums (Dewar und Scott) 82. Vanadingehalt des käuflichen Aetznatrons (Donath) 226. Natriumpolysulfide (Chapman) 341. (Jones) 661. Natron (Beketoff) 611. Natriumdicarbonat (Koster) 612.

Ammon.

Kohlensaures Ammoniak (Maumené) 341.

Lithium.

Dilithiumoxalat (Stolba) 259. Phosphorsaures Lithium (Stolba 259.

Calcium.

Alkalische Erden gegen SO_2 (Birnbaum) 341. Alkalische Erden und Zinkoxyd (Brügelmann) 545. Spectrum von $CaFl_2$ (Liveing) 755. Kalkanhydrid (Levallois und Meunier) 563. Ammonsalze auf kohlensauren Kalk (Nivet) 420. Dicalciumphosphat (Millot) 276. Bildung des Chloroforms (Bichamp) 788.

Barium.

Zusammensetzung d. BaO_2-Hydrats (Schöne) 341. Zersetzung von BaO_2 (Boussingault) 545.

Strontium.

Kieselfluorstrontium (Stolba) 259.

Magnesium.

Gase im Magnesium (Dumas) 421. Lösung von Mg in Säuren (Kajander) 612. Magnesia carbonica (Otto und Gäbler) 661.

Aluminium.

Atomgewicht des Alumins (Mallet) 545. Gase im Aluminium (Dumas) 421. Aluminiumhydrat (Tommasi) 612. Neues Al-Sulfat (Marguerite) 545. Verbindung des Al_2O_3 mit CO_2 und NH_3 (Barth) 545. Alkalialuminate (Prescott) 612. Alaun (Polis) 261. Ultramarine (Heumann) 83. 211. 341. 531. (Silber) 789. (Erdmann) 789.

Beryllium.

Atomgewicht des Berylliums (Nilson und Pettersson) 612. 789.

Cer etc.

Cerwolframat (Cossa und Zecchini) 789. Neue Elemente (Delafontaine) 164. Seltene Erden (Nilson und Pettersson) 612. Erden des Samarskits (Marignac) 355. 755. Spectren des Y und Eb und Tu (Thalén) 664. Ytterbium (Nilson) 563. Spectren der Metalle der Y-Gruppe (Soret) 662. 782. Norwegium (Prochazka) 662. Vespium und Norwegium (Rammelsberg) 227. Erbin (Cleve) 662. Thulium (Cleve) 661. Spectrum des Scandiums (Thalén) 564. Atomgewicht des Scandiums (Nilson) 612.

Chrom.

Chlorchromsäure (Praetorius) 113. Dichromsaure Salze (Preis und Raymann) 261. Schwefelchrom (Gröger) 261. Sulfide und Selenide des Chroms (Moissan) 356. 612. Einwirkung von Chlor auf Cr_2O_3 (Moissan) 546. 612. Grünes Cr_2Cl_6 (Mengot) 665. Oxyde der Metalle der Eisengruppe (Moissan) 755.

Eisen.

Kaliumferrooxalat (Eder) 113. Krystallisirtes Berliner Blau (Gintl) 357. Passives Eisen (Varenne) 356. 625. Aetznatron auf Gusseisen (Brunck und Graebe) 356. Colloidales Eisenoxyd (Magnier de la Source) 546. Verhalten der Eisensalze im Licht (Eder) 612. 795. Eisenoxalat (Eder und Valenta) 625. 812.

Zink.

Phosphate und Arseniate des Zinks (Demel) 226. Einwirkung von Wasser auf Zink, Kupfer und Blei (Rocques) 546. Zinkoxyd in alkalischer Lösung (Prescott) 625.

Mangan.

Braunstein als Ozonüberträger (Böttger) 351. Mangansuperoxyd (Wright und Menke) 66. 357. Antimonhaltiger Braunstein (Reinsch) 546. Höhere Oxyde des Mangans (Veley) 546. 666. Mangandioxydhydrat (Bemmelen) 626.

Cobalt.

Fällung von Cobalt und Nickel durch Zink (Demarçay) 83. Cobaltidcyanverbindungen (Schuler) 226.

Nickel.

Homogenes Nickel (Garnier) 666.

Uran.

Spec. Wärme und Atomgewicht des Urans (Donath) 227. Uranphosphate (Chastaing) 564. Fluorverbindungen des Urans (Ditte) 625. Uranylsulfid und Reactionen seiner Salze (Zimmermann) 756.

Zinn.

Verhalten von Zinnchlorür zu chromsaurem Kali (Böttger) 276. Moleculare Erscheinungen am Zinn und Zink (Rammelsberg) 507. Zinnoxydhydrat (Bemmelen) 626.

Gold.

Strahlen des Goldes (Riemsdijk) 449.

Platin.

Platinjodonitrite (Nilson) 261. Platinbromid (Meyer und Züblin) 261. Platinkaliumsalze (Pitkin) 277. Platinsulfocyanat (Marcano) 277. (Wyrouboff) 449. Rhodiumbleilegirungen (Debray) 433. Unreines Platinchlorid (Gintl) 449. Platinmetalle (Willm) 546. Löslichkeit von Platin in Schwefelsäure (Scheurer-Kestner) 564.

Silber.

Photochemie des Silbers (Eder) 261. 761. Reduction von AgCl in Luft (Tommasi) 261. Silbertritoxyd (Berthelot) 277. 738. Silberbrechweinstein (Cooke) 419. Wiedergewinnung des Silbers (Abney) 527. Bromsilber mit Gelatine (Vogel) 547. Einwir-

kung von H auf Silbersalze (Potilitzin) 626. Silbersulfat (Braham) 756.

Quecksilber.

Dichte des Quecksilberdampfes (V. Meyer und Züblin) 4. Quecksilbersulfidsalze (Spring) 20. Einwirkung von Schwefelsäure auf Hg (Braham) 756.

Kupfer.

Kupferhydrür (Berthelot) 67. 101. (Würtz) 70. 101. Kupfervitriol (Merz und Weith) 227. Kaliumkupferchromat (Rosenfeld) 626. B_2Cu_3 (Marsden) 756. Kupferoxyerrocyanür (Böttger) 783.

Wismuth.

Arsenhaltiges Wismuth (Schneider) 20. Wismuthtrichlorid (Merz und Weith) 227.

Cadmium.

Phosphate und Arseniate des Cadmiums (Demel) 226.

Molybdän.

Molybdänacichloride (Püttbach) 165.

Wolfram.

Wolframbronze (Philipp und Schwebel) 51. Borowolframiate (Klein) 449. Borowolframiate und Boromolybdate (Mauri) 547. Wolframborsäure (Klein) 666. Bordeciwolframsäure (Klein) 666. Borduodecifolframsäure (Klein) 666.

Titan.

Titantetrachlorid, Verb. mit Essigsäure (Bertrand) 393. Verb. des $TiCl_4$ mit PCl_3 (Bertrand) 547.

Vanad.

Vanadate (Hautefeuille) 358; (Baker) 449. Magnesiumvanadate(Suguira u. Baker) 449.

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Al_2Cl_6- und Al_2Br_6-Reaction (Gustavson) 166. 584. Einw. wasserentziehender Mittel auf Säuren (Vangel) 277. Einwirk. von NO auf organ. Körper (Lippmann und Lange) 277. Bromsubstitution in der Fettreihe (Hell und Urech) 291. Zersetzung organ. Verbb. durch Zinkstaub (Jahn) 323. 392. 584. Löslichkeit organ. Substanzen (Belohoubek) 466. Ausdehnung etc. organ. Verbb. (Wiebe) 483. Constitution isomerer Kohlenwasserstoffe Thomsen) 585. Hg-Aethyl auf Kohlenwasserstoffe (Suida) 585. Phosphorescenz (Radziszewski) 585. Metamerie (Schreiner, Hüfner, Kolbe) 789.

Reihe der fetten Körper.

Kohlenwasserstoffe.

Wasserstoffsäuren auf Isopren (Bouchardat) 113. Darst. von Acetylen (Jungfleisch) 434. Vinylbromür (Lvoff) 565.

Const. des Dibromäthylens (Demole) 6. 51. Halogenderivate des Aethylens (Denzel) 6. Diallyl (Sorokin) 114. Isotributylen (Konovaloff) 565. Isotributylenbromür (Looff) 565. Umw. von Amylen und Valerylen (Bouchardat) 565. Salpeters. Isobutylen (Konovaloff) 587. Butylen (Konovaloff) 587. Einw. v. O auf bromirte Molecüle (Demole) 643. Verh. des Jods zu P und Acetylensilber (Böttger) 736.

Dinitroäthylsäure (Frankland u. Graham) 466. Halogenderivate des Aethans (Denzel) 6. Normale Paraffine (Schorlemmer) 20. Perbromirung höherer Paraffine (Wahl) 177. Dampftensionen halogensubstituirter Aethane (Staedel u. Hahn) 392. Neuer CH-Stoff (Chrapovicky) 565. Einw. v. Alkylbromide auf CH-Stoffe (Gustavson) 587. Heptanderivate (Venable) 645. Siedepunkte der Haloidderivate des Aethans und Aethylens (Sabanejeff) 645. Aethylidechlorid (Tavildaroff) 645.

Alkohole.

Di- und Tricarbinole (Kolbe) 724. Jodaluminiumreaction (Gladstone u. Tribe) 791. Gefrierpunkt alkoholischer Flüssigkeiten (Raoult) 791. Gemenge aus Aethyl- und Methylalkohol mit Methylcyanid (Vincent und Delachanol) 291. 595. Verbb. der Alkohole mit Baryt und Kalk (Destrem) 392. Einw. von CO auf Natriumalkoholate (Frölich) 466; (Geuter u. Frölich) 467; (Looss) 468.

Methylalkohol (Bardy) 24.

Oxydation von Alkohol (Letellier) 114. Alkoholbereitung mittels Elektricität 288. Erstarrungspunkt alkoholischer Flüssigkeiten (Raoult) 595.

Dijodpropylalkohol (Hübner u. Lellmann) 292.

Aether des Diallylcarbinols (Rjabinin) 114. Allylmethylpropylcarbinol (Semlianizin) 115. Butallylmethylcarbinol (Crow) 115.

Allyldimethyl- u. Diallylcarbinol (Schirokoff) 116. Jodallylalkohol (Hübner und Lellmann) 292. Verb. des Allylalkohols mit Baryt (Vincent u. Delachanal) 469.
Butylglykol (Nevole) 463.
Methylpropylcarbinol (le Bel) 277.
Einw. von Natron auf Glycerin (Fernbach) 645. Oxydation des Glycerins u. Erythrits (Prybitek) 739. Glycerin mit C_6 (Markownikoff) 791.

Säuren.

Ungesättigte Verb. (Armstrong) 227. CO auf Alkalihydrate (Geuther) 277. Einw. von CO auf Alkalien (Merz) 292. Sulfinsäuren (Otto) 483. Bromirung verschiedener Körper (Urech) 646.
Fettsäuren (Cabours und Demarçay) 115. Substitutionsprod. der niedern Fettsäuren (Thomson) 115. Fettsäurensalze (Fitz) 483.
Synthese der Ameisensäure (Merz u. Tibirica) 166. Zers. des ameisens. Ammonums. (Andreasch) 227. Ameisensäure (Pettersson und Ekstrand) 469. Ameisenessigsaures Blei (Ploechl) 646.
Dimethylphenylglykokoll (J. Zimmermann) 6. Oxydation der Essigsäure durch Chromsäure (Danesi) 115. Einw. von $TiCl_4$, $SnCl_4$ und $SbCl_5$ auf Essigsäureanhydrid (Bertrand) 277. Titantetrachlorid, Verb. mit Essigsäure (Bertrand) 277. 393. Einw. von Al_2Cl_6 auf Chloracetyl (Winogradoff) 596. Zn-Methyl auf Chloracetyl (Bogomoletz) 596. Trichloracetylcyanid (Claisen u. Antweiler) 791.
Nitrosopropionsäure (Gutknecht) 469.
Säure $C_8H_{14}C_4$ aus Brombuttersäure (Hell und Mühlhäuser) 292. Zinkpropyl auf Butyrylchlorid (Scerbakoff) 646. Synthese der Buttersäure (Ljubavin) 739.
Valeriansäurelacton (Fittig) 399.
Lactone (Bredt) 292. Capronsäurelacton (Fittig) 399.
Myristinreihe (Masino) 324. 393.
Nonylsäure und Isopalmitinsäure (Jourdan) 115. Fettsäuren im Buchenholztheerparaffin (Hell) 646.
Ungesättigte Säuren (Fittig) 115.
Einw. von Unterchloriger Säure auf Akrylsäure (Melikoff) 52. Methakrylsäuren (Engelhorn) 115. Synthese der Dimethylakryls. (Duvillier) 324. Dichlorakrylsäure (Wallach und Bischoff) 483. Zers. der Brommethakrylsäure durch KHO (Friedrich) 596.
Aethylcrotonsäure (Howe) 115. Methylcrotonsäure (Rücker) 116. Chlorcrotonsäure (Kahlbaum) 116. Monochlortetrakrylsäure (Geuther) 227.
Hydroxyvaleriansäure etc. (v. Müller) 177. Hydrosorbinsäure (Stahl, Landsberg und Engelhorn u. Fittig) 115. Brenzterebinsäure (Bredt u. Fittig) 115.
Fumar- u. Maleïnsäureäther (Anschütz) 117.
Tetrolsäure (Lagermark) 567.
Tetrinsäureverbb. (Demarçay) 83. 739. Tetrin- u. Oxytetrinsäure (Demarçay) 469. 565. 739.
Sorbinsäure (Stahl, Landsberg, Engelhorn u. Fittig) 115. Sorbinsäure u. Hydrosorbinsäure (Menschutkin) 166.
Thioglykolsäure (Andreasch) 227.
β-Dripropyl- und Diäthyläthylenmilchsäure (Schirokoff) 116. Phenylmilchsäure (Erlenmeyer) 241. Oxypropionsäure (Erlenmeyer) 324. Chlormilchsäure, Brommilchsäure (Melikoff) 393. Amidomilchsäure verschiedenen Ursprungs (Erlenmeyer) 483. Diäthylidenlactamidsäure (Heintz) 483. Amidomilchsäure (Melikoff) 567. Dichlormilchsäure (Grimaux u. Adam) 557. Milchsäure (Klimenko) 647.
Diäthylbetaoxybuttersäure (Schnapp) 116.
Aethylmethyloxyessigsäure (Boecking) 646.
Amido-α-Oxycapronsäuren (Duvillier) 324. — Amido-α-Oxybuttersäure (Duvillier) 596.
Jod auf Fettsäuren (Birnbaum und Gaier) 567.
Glyoxylsäure (Boettinger) 791.
Brom auf Malonsäure (Petrieff) 597. — Elektrolyse der Malonsäure (Bourgoin) 278. — Brom auf Malonsäure (Bourgoin) 596.
Mesoxalsäure (Böttinger) 484.
Malonsäure (Bourgoin) 483.
Einw. von Jodmethyl auf Asparagin (Griess) 22. Darst. von Isobernsteinsäure (Rosicki) 177. Methylhydrooxybernsteinsäure (Morris) 324. Succinylchlorid (Saytzeff) 484. Cyanamidverb. der Bernsteinsäure (Möller) 647. Isodibrombernsteinsäure (Pictet) 647. Dibrombernsteinsäure (Osipoff) 647.
Kork- und Azelaïnsäure (Dale u. Schorlemmer) 22. Terpenylsäurelacton (Fittig) 393. Korksäure (Gantter u. Hell) 484.
Acetylendicarbonsäure (Bandrowski) 42. 484. Dioxyfumarsäure (Tanatar) 117.
Itaconsäureanhydrid (Anschütz u. Petri) 647. (Markownikoff) 792.
Oxyakrylsäure (Melikoff) 227.
Maleïn- und Aepfelsäure (Tanatar) 166. Inactive Aepfelsäure (Bremer) 262. Drehung der Aepfelsäure (Schneider) 324.
β-Methyloxyglutarsäure (Sorokin) 117.
Trioxymaleïnsäure (Tanatar) 597.
Silberbrechweinstein (Cooke) 419. Antimontartrate (Clarke u. Stallo) 792.
Citronensäure (Andreoni) 597. Synthese der Citronensäure (Grimaux u. Adam) 484. (Kekulé) 647. Zers. der Citronensäure bei der Destillation (Anschütz) 648. Borcitronensaure Salze (Scheibe) 739.
Gluconsäure (Hönig) 241. 243.
Lävulinsaurer Kalk (Peligot) 117.
Mucobromsäuse (Hill) 325. Furfuran (Atterberg) 393.
Animalischer Theer (Weidel u. Ciamician) 166. 227. 262.
Farbstoffbasen aus Furfurol (Schiff) 325. Furfurol (Fischer) 484.

Aether.

Aetherification (Menschutkin) 22. 166. 598. Aetherification der H-Säuren (Villiers) 485. 486. 739. Aetherification der Schwefelsäure (Villiers) 597. 739. Isomerie der Glykole bei der Aetherification (Menschutkin) 792.
Isopropylbromid (Kekulé u. Schrötter) 117.
Tertiäres Butyljodid (Dobbin) 487. Methyljodidhydrat (Forcrand) 487. Darst. von Aethylchlorid (Villiers) 567. Aethylbromid (Bertrand und Finot) 567. Rhodanmethyl (Hofmann) 568.
Verb. von Aether mit PCl_5 (Liebermann u. Landshoff) 325. Verbind. des $TiCl_4$ mit Aether (Bertrand) 487.
Sulfurchlorid auf Alkohole (Behrend) 245. Chlorsulfonsäureäther (Claesson) 245. Spaltung des Diacetsuccinsäureesters (Harrow) 325. Einw. von Ag auf Brombuttersäureester (Hell u. Mühlhäuser) 325. Thiosulfonsäureäther (Otto) 484. Chlorisobuttersäureäthyläther (Testa) 792. Darst. von Essigäther (Pabst) 325. Synthesen mittels Malonsäuresters (Conrad u. Bischoff) 325. Aethyljodid auf Jodessigsäureester (Aronstein) 325. Succinin (Funaro u. Danesi) 326. Darst. von Salpetrigsäureamyläther (Bertrand) 393. Reduction des Salpetersäureäthyläthers durch Alkohol (Bertrand) 487. Wein- u. Traubensäureäther (Anschütz und Pictet) 487. Schwefelsäureäther (Villiers) 488. 739. Einw. von NH_3 u. Aminbasen auf Methyl- und Aethylsulfat (Claesson u. Lundvall) 648. Kohlensäuremethyläther (Councler) 648. Rechtsweinsäureäther (Anschütz) 648. Malonsäureester (Conrad u. Bischoff) 739. (Hjelt) 792. Hippursäurebutyläther (Campani u. Bizzarri) 792. Dibutyllactinsäure (Balbiano) 792. Diallylacetessigester (C. Wolf) 117. Zink- u. Jodäthyl auf Acetessigester etc. (Hofmann) 135. Acetessigester (Guthzeit) 648.
Aethylenjodopikrat (Andrews) 227.
Dioxyäthylmethylen (Greene) 71.
Natrium auf Epichlorhydrin (Hanriot) 83. Constitut. d. Epichlorhydrins (Hanriot) 83. Essigsäureglycerinäther (Schmidt) 166. Einw. von Brom auf Epichlorhydrin (Grimaux u. Adam) 278. Brom auf Dichlorhydrin (Claus u. Lindhorst) 488. Triacetin (Kablukoff) 648.
Oxydation des Mannit (Pabst) 792.

Aldehyde.

Aldehydharz (Ciamician) 262. Darstell. des Acetals (Engel u. de Girard) 278. Dampfdichte des polymeren Isobutylaldehyds (Urech) 326. K_2CO_3 auf Isobutylaldehyd (Urech) 326. Laurinaldehyd etc. (Kraft) 599. Sulfovaleraldehyd (Barbaglia) 649. Acetale (Girard) 740. Einw. von Acetylchlorid auf Valeraldehyd (Simpson) 793. Derivate des Isobutylaldehyds (Lipp) 394. 793. Methylaldehyd (Michael) 793.

Ketone.

Oxydation der Ketone (Goldstein) 740.
Nitrosoäthylmethylketon (Gutknecht) 166. Reaction zwischen KCy, KCyS, Aceton u. Salzsäure (Urech) 326. β-Dichloraceton (Hoermann) 649. Einw. von Aethyl- und Diäthylamin auf Aceton (Eppinger) 649. Bromaceton und Alkohol des Acetons (Emmerling u. Wagner) 649. Diisobutylketon (Barbaglia u. Gucci) 649. Acetol (Emmerling) 807.

Mercaptane.

Hg- und Pb-Aethylmercaptid (Otto) 500.

Metallorganische.

Phenylborchlorid (Michaelis u. Becker) 166. Organische Ferricyanverbindungen (Bernheimer) 227. Aethylreihe des Siliciums (Friedel u. Ladenburg) 326. 599. Metallverb. zweiwerthiger C-H-Stoffe (Sakurai) 808.

Amine, Amide, Imide.

Zersetz. des Dichloräthylamins (Tschermak) 23. Reactionen des Aethylamins (Köhler) 52. Acetonin (Heintz) 166. Mercuraminverb. (Köhler) 166. Methylirte Dioxäthylenamine (Morley) 177. 342. Darst. und Oxydation des Hydroxylamins (Bertoni) 177. Einwirk. von Chlorkohlensäureäther auf Amine (Schreiner) 178. Reaction des Dimethylanilins auf Metallsalze (Vincent) 278. Salpetersaures Tetramethylammonium (Duvillier u. Buisine) 327. Oxaläthylin u. Chloroxalallylin (Wallach u. Stricker) 327. Basen aus substituirten Säureamiden (Wallach u. Kamenski) 327. Basen der Oxalsäurereihe (Wallach u. Schulze) 327. Einwirkung von Methylbromid u. -jodid auf Methylamin (Duvillier u. Buisine) 488. S-haltige Acetonbase (Heintz) 568. Aethylchlorid auf Aethylamin (Duvillier u. Buisine) 612. Trennung des Trimethylamins (Eisenberg) 649. Amylamine des inactiven Amylalkohols (Plimpton) 650. Propylneurin (Morley) 650.
Triacetonamin (Heintz) 166. Triacetondiamin (Heintz) 612.
Nitrile aus Blausäure u. Aldehydammoniak (Erlenmeyer u. Passavant) 167.
HCl auf Amide (Schulerud) 650.
Einwirk. von Alkoholen und Phenolen auf Säureimidchloride (Wallach u. Liebmann) 342. Zink auf Succinimid (Bell) 394. Verh. des Succinimids gegen P_2Cl_5 u. Zn (Bernthsen) 489. Kyanäthin (v. Meyer) 576.

Hydrazinverbindungen (E. Fischer) 84. Dicarbopyridinsäure (Hoogewerff u. van Dorp) 169. Carbonsäuren des Pyridins (Hoogewerff u. van Dorp) 169. Pyridincarbonsäure (Skraup) 169. Tricarbopyridinsäure (Hoogewerff u. van Dorp) 169. Acridin (Graebe u. Caro) 169. Crichomeronsäure (Skraup) 262. Acetonitril (Demarçay) 394. Methylcyanid (Gautier) 500. (Vincent u. u. Delachanal) 678. Pyrrolreihe (Ciamician) 613.
Verbindungen aus dem animalischen Theer (Weidel u. Herzig) 23. (Weidel) 166. 227. Pyridinbasen (Richard) 84. Pyridinreihe (Skraup) 808. Umwandl. von Piperidin in Pyridin (Königs) 169. Pyridinbasen (Oechsner u. Koninck) 679.
Cinchomeronsäure gleich Pyridincarbonsäure (Weidel u. Schmidt) 214.

Kohlehydrate.

Acetylirte Kohlehydrate (Herzfeld) 227. Darst. von Lävulose (Girard) 279. Kohlehydrat aus Soja hispida (Levallois) 500. Synthese der Saccharose (Kollo u. Vachovic) 613. Zuckerartige Substanz in der Kaffeefrucht (Boussingault) 809.
Saccharosen (Berthelot) 52. Verh. v. Rohrzucker zu Silberoxyd (E. Salkowski) 394.
Einw. der Diastase auf Stärkekleister (Herzfeld) 23. Invertirung des Stärkemehls (Märker) 45. Stärke (Brown u. Heron) 86. 106. Stärke gegen Glycerin (Zulkowsky) 613. Stärkemehl (Svoboda) 169. Extraction der Maisstärke (Reiche) 252.
Eigenschaften der Glykose (Peligot) 34. Zuckerarten (Soxhlet) 245. Zuckercouleur (Matejcek) 809. Neutraler Zucker (Horsin-Déon) 279. Inactive Glykose (Gayon) 379. Saccharin (Peligot) 394. Drehungsvermögen der Lactose (Meissl) 500. Inversion des Rohrzuckers (Urech) 679. Sorbin in Sorbit (Vincent) 679. Traubenzucker (Emmerling) 807. Lävulin etc. (Reidemeister) 808.
Gummiarten (Koudelka u. Drichovsky) 170.
Glykosamin (Ledderhose) 394. Inversion des Zuckers durch CO_2 (v. Lippmann) 667. 810. Reductionsvermögen des Dextrins (Böttger) 719. Drehungsvermögen des Milchzuckers (Schmoeger) 808. 809. Erythrodextrin (Musculus und Meyer) 809. Ulminsubstanz (Sestini) 810. Sacchulminsäure u. Sacchulmin (Sestini) 810.
Gelose (Morin) 342. (Porumbaru) 394.
Pyroxylin (Eder) 170. Bastfaser (Bevan u. Cross) 680.

Cyanderivate.

Persulfocyansäure (Atkinson) 342.
Aethylsenföl (Michael) 810.
Cyanamid (Drechsel) 177. (Praetorius-Seidler) 245.
Biguanid (Herth) 170.
Kreatinartige Verbb. (Duvillier) 614.

Kohlensäurederivate.

Harnstoffpalladiumchlorür (Drechsel) 23. Ureïde (Mulder) 170. (Kramps) 342. Aethylharnstoff (Leuckardt) 201 Harnstoff-Goldchlorid (Heintz) 421. Einwirk. von Sulfosäurechlorid auf Harnstoffe (Elander) 680.
Sulfhydantoin (Andreasch) 227.
Nitrosulfhydantoin (Maly) 227. Nitrosulfhydantoin und Nitrosothioglykolsäure (Andreasch) 262. Oxydationsprodd. der Dimethylharnsäure (Manbery u. Hill) 342. Carbamidsulfonessigsäure (Andreasch) 500. Synthese des Sulfhydantoins (Andreasch) 500.

Aromatische Reihe.

Allgemeines.

Einführung von Phenolresten (Merz und Weith) 500. Hydroxylirung (Meyer und Baur) 680. NO_2 auf organ. Verbindungen (Leeds) 810.

Kohlenwasserstoffe.

Jod auf aromatische Verbb. (Preis u. Raymann) 263. Petroleum (Beilstein und Kurbatow) 810.
Bromoxylderivate des Benzols (Benedikt) 23. Elektrolyse des Benzols (Renard) 626. Constitution des Benzols (Thomsen) 817. Benzolhexachlorid (Leeds) 817. Eisenchlorid auf o-Diamidobenzol (Rudolph) 52. Jod- und Bromderivate des Benzols (Greene) 147. Bromoxylderivate des Benzols (Benedict) 227. Einwirk. v. Cyanverbb. auf Diazobenzol (Griess) 23. Azokörper (Stebbins) 147. Azobenzol (Wallach und Belli) 343. Azobenzolderivate (Calm und Heumann) 501. Azodisulfobenzolsäure (Reiche) 501. Oxalsäure auf Carbazol (Suida) 227. Sulfurirung isomerer Nitramido- und Diamidobenzole (Post und Hardtung) 147. Azoverbindungen (Kappeler) 147.
Tri- u. Pentabromtoluol (Nevile u. Winther) 421. Dibromtoluole (Nevile u. Winther) 343. 421. Toluolmetasulfonsäure (Otto) 501. Chlor- und Brombenzylverbb. (Jackson und White) 501. Brom auf Toluol (Jackson und Field) 501. α-Toluoldisulfosäure (Claesson und Berg) 515. α-Toluidinsulfosäure (Fahlberg) 757. Azosulfotoluolsäure (Neale) 569. Aromatische Amidosulfosäuren (Nevile und Winther) 817. Cu auf Benzotrichlorid (Hanhardt) 204.
Derivate des Xylols (Nietzki) 343. Nitroxylol (Wroblewsky) 626. Nitrometaxylolsulfosäure (Harmsen) 681. Tolylverbb. (Stebbins) 817. Behutsame Oxydation des

Aethylbenzols (Friedel und Balsohn) 85. Synthese des Aethylbenzols (Balsohn) 85.
Cumolsulfosäure (Spica) 147. Oxydation der Propylbenzolsulfosäure (R. Meyer und Baur) 52. Synthese von Cumol (Liebmann) 147.
Cymol aus Cuminalkohol (Paternò u. Spica) 148. Cymol aus Harzöl (Kelbe) 515. (Armstrong und Tilden) 687. Harzessenz (Tilden) 681. Harzölcymol (Kelbe) 817. Sulfosäure des Cymols (Spica) 817. Synthese des Isopropyltoluols (Ziegler und Kelbe) 627. Oxydation der Cumolsulfosäure (R. Meyer und Baur) 52. Cymole (Claus) 421.
Hexamethylbenzol (Friedel u. Crafts) 681. (Hofmann) 682.
Benzoylchlorid u. Benzotrichlorid auf Phenole (Doebner) 203. Phenole auf Fettsäuren (Saarbach) 246. Einführung von Carboxylgruppen in Phenole (Senhofer und Brunner) 263. Verbb. des Benzotrichlorids mit Phenolen und organ. Basen (Doebner) 343. Chlorkohlensäureäther auf Phenole (Bender) 344.
Mesitylenverbb. (Hall u. Remsen) 757. Nitro- und Amidobenzole (Post) 817.
Rothwerden der Carbolsäure (Hager) 178. Oxydation substituirter Phenole (Magatti) 203. Schmelzendes NaHO auf Phenol (Barth u. Schreder) 227. Trichlorphenol (Dianin) 689. Nitrophenole (Fittica) 689. Kreatinin (E. Salkowski) 421. Mononitrophenol (Fittica) 203. 344. Viertes Nitrophenol (Natanson) 263. Phenoldiazobenzol (Mazzara) 148. Thiophenol (Merz und Weith) 204. α-Phenoldisulfosäure (Barth und v. Schmidt) 228. Benzoylirte Sulfoamidophenole (Post u. Holst) 344. Phenolorthosulfosäure (Herzig) 627. Aurin (Zulkowsky) 428.
p-Aethylmethylphenol (Mazzara) 818.
Thymolderivate (Paternò u. Canzoneri) 148. Thymoglykolsäuren (Spica) 818. Krystallform u. Nitrosothymols (Panebianco) 344. Thymolderivate (Paternò u. Canzoneri) 818.
Tolylphenol (Mazzara) 148. Cumophenole (Spica) 818. (Fileti) 818. Einw. von NH_3 und H_2O auf Chinone (Ludwig u. Mauthner) 627.
Gebromte Chinone (Sarauw) 178. Chinhydron (Hesse) 204. Gechlorte Chinone (Levy u. Schultz) 628. Chinonchlorimid (Hirsch) 818.
Darst. von Brenzcatechin aus Catechu (J. Löwe) 88. Amidomethylenbrenzcatechin (Hesse) 148.
Dimethylhydrochinon (Kariof) 689.
Resorcindisulfosäure (Tedeschi) 228. Oxyd des Resorcins und Phloroglucins (Barth u. Schreder) 228. Dimethylresorcin (Oechsner u. Koninck) 689. Einw. von Resorcin auf Harnstoff (Birnbaum) 689.
Derivate des Orcins (Schwarz) 170. Königswasser auf Orcin (Reymann) 344. Orcinderivate (Stenhouse u. Groves) 515. 628.
Betaorcinol (Stenhouse u. Groves) 279. 517.
Pittakall und Eupittonsäure (Hofmann) 52. Verh. der Pyrogallussäure zu kohlens. Ammon (Senhofer u. Brunner) 531.
Isomere des Phloroglucins (Gautier) 344.

Alkohole.

Verh. von Benzoyl- und Acetylcarbinol bei der Oxydation (Breuer und Zincke) 345. p-Chlorbenzylverbb. (Jackson und Field) 739.
Synthese des Saligenins (Greene) 149. Salireton (Giacosa) 247.
Pinakone u. Pinakoline (Thörner u. Zincke) 345.

Aether.

o-Aethylphenol (Suida u. Plohn) 263. Dinitrophenyläther (Willgeroth) 421. o-Anisidin (Mühlhäuser) 422. Bromnitro- und Bromamidoanisole (Staedel u. Damm) 422. Aethylenderivate des Phenols etc. (Weddige) 204.
Nitroazophenetole (Andreae) 247. Orthoamidophenetole etc. (Förster) 248. Phenylessigsäure (Hodgkinson) 402. 628. Na auf Essigsäurephenoläther (Perkin und Hodgkinson) 422. 628.
Dipropylresorcin (Karivf) 690.
Ersetzung des Broms in Brombenzylbromid (Jackson) 52. o-Thioameisensäurebenzyläther (Dennstedt) 205. Natrium auf Isobuttersäurebenzylester (Hodgkinson) 345.
Isosuccineïn des Resorcins (Rosicki) 205. Phloroglucin- u. Diresorcinphtaleïn (Link) 690.
Homofluoresceïn (Schwarz) 345. Einw. von Ammoniak und Kalischmelze auf Phenolphtaleïn (Burckhardt) 346. Verbb. der Phtalsäure mit Phenolen (Baeyer) 345. 403. Orthokresolphtaleïn (Fraude) 403.

Aldehyde.

Synthese aromatischer Aldehyde (Etard) 228. Zink auf Benzaldehvd (Riban) 130. o-Nitrobenzaldehyd (Rudolf) 248. Amarin und Lophin (E. Fischer u. Troschke) 346.
Acetanhydrid auf Aldehyde (Barbier) 130. Nitrirung von Salicylaldehyd (Mensching) 346.
Vorkommen von Vanillin im Rohzucker (Lippmann) 205. Vanillin im Rübenrohzucker (Scheibler) 265.

Säuren.

Schmelzendes NaHO auf aromatische Säuren (Barth u. Schreder) 228.
Darst. von Benzoësäure (R. v. Wagner) 94. Nitrobenzoësäure (Claus) 403. Acetobenzoësäureanhydrid (Greene) 403.
Dinitrobenzoësäure (Beilstein u. Kurbatow) 263. Nitrirung der p-Nitrobenzoësäure (Hübner) 346. m-p-Dinitrobenzoësäure

(Claus und Halberstadt) 358. Trimethylsulfanilsäure (Griess) 24. Anthranilsäure (Greiff) 228. Azoxysulfobenzols. (Brunnemann) 517. Azosulfobenzolsäure (Mahrenholz u. Gilbert) 517. Bromhydrazosulfobenzoësäuren (Jordan) 518. Diazoverb. der Hydrazosulfobenzolsäure (Balentine) 518. o-Hydrazinbenzoësäure (E. Fischer) 358.
Toluylsäuren (Ador u. Rillet) 130.
Derivate der Phenylessigsäure (Bedson) 130. 248. Aromatische Amidosäuren (Tiemann u. Friedländer) 263.
Organ. Nitroprusside (Bernheimer) 280.
N-haltige Benzolabkömmlinge (Brückner) 818.
Krystallform der Cuminsäure (Panebianco) 344.
Cymolcarbonsäure (Paternò u. Spica) 130.
Nitriren von Metachlorsalicylsäure (Smith u. Peirce) 131. Antisept. Wirkungen der Salicylsäure (Schultz) 248. Wirkung der Holzsubstanz auf Salicylsäure (Kolbe) 3. 58. 501.
Hempel's Abfertigung (Kolbe u. v. Meyer) 358. Gegen Kolbe (Hempel) 421. Gegen Hempel (v. Meyer) 515.
Const. des Tyrosins u. Scatols (Ossikowszky) 263.
Oxycuminsäure (Lippman u. Lange) 263.
Amidosäuren (Griess) 131.
Orcincarbonsäure (Schwarz) 690.
Galläpfelgerbsäure (Gautier) 101. Verh. der Gallussäure zu kohlens. Ammon. (Senhofer und Brunner) 531. Digallussäure (Schiff) 358. Rufigallussäure (Schreder) 503. Gerbsäure (Etti) 264. Gerbsäure der Ratanhiawurzel (Raabe) 818. Phlobaphen (Böttinger) 502.
Ellagsäure (Barth und Goldschmidt) 229. Chinasäure (Skraup) 628. H auf Ellagsäure (Cobenzl) 629. Urinsäure (Böttinger) 818. Chinasäure, elc. (Hesse) 131.
Phtalylchlorid (v. Gerichten) 264. Anhydrosulfaminisophtalsäure (Jacobsen) 690. α-Sulfoisophtalsäure (Jacobsen u. Lönnies) 690. Aethylphtalat (Michael) 818.
Sulfoisaphtalsäure (Heine) 358. γ-Sulfoisonaphtalsäure und γ-Oxyisonaphtalsäure (Lönnies) 358. Derivate der Phtalsäure (Beyer) 818.

Mercaptane.

Arom. Mercaptane (Otto) 519. Benzylverbb. (Otto u. Lüders) 519.
Sulfhydranilin (Hofmann) 531.
α-Oxyuvitinsäure (Böttinger) 819.

Metallorganische.

Aromatische Arsenverbb. (La Coste und Michaelis) 358.

Amine etc.

Neue Ammoniumverbb. (Griess) 206. 308.
Derivate des Parabromanilins (Dennstedt) 200. α-Tolylalkoholderivate (Spica) 206. Darstellung von m-Toluidin (Widmann) 308. Diamine (Bernthsen u. Szymanski) 422. Paraditolylnitrosamin (Lehne) 690. Amarinverbb. (Claus u. Elbs) 757.
Methylanilin (Bardy) 24. Ferrocyansäureanilin (Eisenberg) 53. Verbb. org. Basen mit Hg-Salzen (Klein) 423. Methylirung des Anilins (Krämer u. Grodzky) 423. Chloride auf Anilin (Girard u. Pabst) 569.
Neue Base (Smith) 131. Dinitroparatoluidin (Beilstein) 207. Condensationsprod. tertiärer arom. Basen (O. Fischer) 358. Derivate des Toluidins (Cosack) 532. Einw. von Benzotrichlorid auf primäre Amine (Stebbins) 532. Oxydationsprod. des p-Toluidins (Perkin) 532. 629.
Toluylendiamine (Nietzki) 54. Rouge français (v. Miller) 207. 423. Neue Farbstoffe (Nietzki) 358. Bromanil auf Monamine (Stebbins) 819. Biebericher Scharlach (Nietzki) 819.
Paraleukanilin in d. Fuchsinschmelze (Gräbe) 53. Nitrosodimethylanilin (Gundelach) 101. Nitrosodimethylanilin auf Anilin etc. (Pabst, Girard u. Dietà) 101. Mauveïn (Perkin) 101. Farbstoffe der Rosanilingruppe (Fischer) 131. Bildung des Safranins (Bindschedler) 207. Azofarbstoffe (Stebbins) 308. 343. Synthese des Leukanilins (O. Fischer u. Greiff) 308. Neue Farbstoffe (W. v. Miller) 308. 358. Zweites Triamidotriphenylmethan (O. Fischer u. Ziegler) 309. Constitution des Rosanilins (Rosenstiehl) 309. Amidotriphenylmethan (E. Fischer u. Roser) 309.

Aminsäuren.

Parasulfamintoiuyls. (Jacobsen) 131.

Hydrazine.

Sulfaminmetatoluylsäure (Remsen) 264.
Phenylhydrazin (E. Fischer u. Ehrhard) 101. Paraditolylhydrazin (Lehne) 690.

Amide, Imide, Nitrite.

Phenolbenzamid (Hofmann) 131. Phenyllactamid (Posen) 131. Amide u. Anilide der β-Oxybuttersäure (Balbiano) 248. α-Toluylamid (Reimer) 311. Thiamide (Wallach) 311.
o-Chlorbenzparatoluid (Schreiber) 311.
Benzanilidimidochlorid (Wallach u. Liebmann) 342. Base aus Phtalimid (Gabriel) 691. Nitrosodimethylmetatoluidin (Riedel) 149.
Brom auf Benzoylcyamid und Phenylessigsäure (Reimer) 311. Einw. von Zinkäthyl auf Phenylacetonitril (Frankland und Tompkins) 533. 691. Einw. von Zinkäthyl auf Azobenzol u. Benzonitril (Frankland, Louis u. Evans) 533. 691. Nicotinderivate (Cahours und Etard) 229.
Azoverbb. (Alexejeff) 757.

Phosphine.

Phosphenylsulfochlorid (Köhler) 312. Homologe des Phosphenylchlorids (Michaelis u. Paneck) 312. Verh. der Chloride gegen Phosphenylchlorid (Köhler) 691. Einw. von Phosphorchlorür auf Benzol (Köhler) 691. Tribenzylphosphin (Fleissner) 691.

Cyanderivate.

Kreatinartige Verbb. (Griess) 423. Guanidinartige Verbb. (Berger) 423.
Isomere Senföle (Hofmann) 131. Senfölglykolide (Völtzkow) 691. Sulfurethane (Liebermann) 312.

Kohlensäurederivate.

Orthotolylurethan etc. (Nevile u. Winther) 132. Toluidinabk. (Staats) 149. Tetranitrodiphenylcarbamid (Losanitsch) 519. p-Ditolylguanidin (Perkin) 533. Guanylsulfoharnstoff (Bamberger) 692.

Styrolgruppe.

Tolylsulfurethan (Liebermann u. Natanson) 692.
Anetholderivate (Landolph) 149. Anethol (Tönnies) 819.
Metaamidozimmtsäure (Mazzara) 132. Dinitrohydrozimmtsäure (Gabriel u. Zimmermann) 692.
p-Oxymethylphenylzimmtsäure (Oglialoro) 230.
Phenylcumarin (Oglialoro) 132.
Methylenkaffeesäure etc. (Lorenz) 312.
Einw. der N_2O_3 auf Anethol (Tönnies) 819.

Diphenylgruppe.

Azoverbb. des p-Nitrodiphenyls (Zimmermann) 819. Derivate des p-Amidodiphenyls (Zimmermann) 819. Chlorderivate des Carbazols (Knecht) 293. Carbazolderivate (Graebe und Adlerskron) 293. Diphenylderivate (Gabriel und Deutsch) 293. Diphenylsulfosäure (Gabriel u. Dambergis) 629.
Brom auf Diphenylmethan (Friedel u. Balsohn) 313. Einw. von Bromdiphenylmethan auf NH_3 (Friedel u. Balsohn) 547. Diphenylphenyl- und -tolylmethan (Hemilian) 629.
Diphenylbenzol (Schmidt u. Schultz) 570.
Diamidotriphenylmethan (O. Fischer) 293. (Böttinger) 423.
Darst. v. Tetraphenyläthan (Zagumenni) 629.
Darst. v. Brom (Ver. chem. Fabr.) 777.
Aethylorthobenzoësäure (v. Pechmann) 692.
Synthese der Diphenylessigsäure (Friedel u. Balsohn) 547.
Leukobase aus Cuminol (Ziegler) 358.
Diphensäureanhydrid (Graebe u. Mensching) 548.

Ketone.

Dioxybenzophenon (Staedel u. Sauer) 423.
Dinitrodesoxybenzoïne (Golubeff) 629.
Isophtalophenon (Ador) 293.
Amidoketone (Doebner) 423.

Indigogruppe.

Pflanzenindicans (Schunck und Römer) 132. Indigoweiss- u. indoxyl. schwefels. Natron (Baumann u. Tiemann) 293.
Ammoniak auf Isatin (Sommarnga) 629. Indolin (Giraud) 548.

Terpene und Campher.

Elektrolyse von Terebenten (Renard) 212. Derivate des Terpentinöls und Cymols (Montgolfier) 212. Einw. von Na auf Terpentinölchlorhydrat (Letts) 359. Schwefelsäure auf Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ (Armstrong u. Tilden) 101.
Terpen aus Terpentinöl (Flawitzky) 133. Terpene (Flawitzky) 757. Umw. von Terebenthen in Cymol (Bruère) 548. Prüfung der Terpene (Hartley) 548. 760.
Citronenöl (Flawitzky) 570.
Camphen (Kachler u. Spitzer) 293. Adipinsäure aus Campher (Kachler) 294. Camphydren (Armstrong) 548. Hydrocamphen (Kachler u. Spitzer) 293. Kohlenwasserstoff der Camphergruppe (Kachler und Spitzer) 629.
Campheronsäure (Hjelt) 359. Campherkohlensäure (Kachler und Spitzer) 630. Camphersäure (Maissen) 819.
Campherchloride (Spitzer) 313. Caryophyllin (Hjelt) 359. Campherderivate (Schiff) 630. Einw. von HCl auf Campher (Alexejeff) 630. Stellung des Broms im Bromcampher (Schiff) 630. 819. Einw. von $ZnCl_2$ auf Bromcampher (Schiff) 630. 819. Verbb. von Chloral mit Campher (Cazeneuve) 692.

Naphtalingruppe.

α- u. β-Stellung im Naphtalin (Reverdin u. Nölting) 133. Synthese des Naphtyldiphenylmethans (Hemilian) 294. Benzhydrol u. Naphtalin (Lehne) 294. Dichlornaphtalin-α-Sulfonsäure (Widmann) 53. Naphtalin-α-Sulfonchlorid und γ-Trichlornaphtalin (Widmann) 53. Dinitronaphtalin (Beilstein u. Kurbatow) 294. 424.
Aethylnaphtalin (Carnelutti) 705.
Chlorirung des Isodinaphtyls (W. Smith) 24. Dinaphtylmethan (Richter) 705.
Diphenyldiimidonaphtol (Goës) 149. Naphtolderivate (Marchetti) 230. (Koelle) 819. Oxals. u. Schwefels. auf Naphtol (Hönig) 424. Naphtylenphenylenoxyd (Arx) 705. Dinaphtylenoxyd (Knecht u. Unzeitig) 705. Dinitronaphtolsulfosäure (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 736. Reactionsfähigkeit der Naphtole (Graebe) 820. β-Naphtoldisulfosäuren und Dioxynaphtalindisulfosäuren (Griess) 820.

Naphtochinon (Plimpton) 758.
Synthese des Phenylnaphtylcarbazols (Graebe und Knecht) 53. Phenylnaphtylcarbazol (Graebe u. Knecht) 294.
α-Naphtylamin (Hantzsch) 570. Naphtylphenylamin (Streiff) 819.

Phenanthren- u. Anthracengruppe.

Phenanthrenderivate (Anschütz u. Siemienski) 548. Const. des Phenanthrens (Schultz) 570.
Fluorescenz der Anthracenreihe (Liebermann) 426. Anthracenverbb. (Liebermann u. Lindemann) 705. Reduction von Anthrachinon (Liebermann) 706.
Fluoranthen (Fittig u. Liepmann) 133. Pyren (Smith und Davies) 294. 549. Producte aus Petroleumrückständen (Prunier u. Varenne) 359. 548. Picen (Burg) 819.
Const. des Antrachinons (Pechmann) 24. Spektroskop bei der Anthrachinonbereitung (Nickels) 71. Dimethylnaphtylamin und Naphtochinon (Monnet, Reverdin und Nölting) 101. Phenanthrenchinon gegen Ammoniak (Sommaruga) 149. Phenanthrenchinon (Japp und Wilcock) 758. Derivate des Chinons von $C_{16}H_{12}$ (Breuer u. Zincke) 204. Alizarinblau (Graebe) 295. Zinkorgan. Verbb. auf Chinone (Japp) 295. 549. Dibromanthrachinon (Perkin) 706. Spectrum des Purpurins (Morton) 820.
Phenanthrencarbonsäure (Japp) 102. 248. Anthracenmonocarbonsäure (Liebermann u. Bischoff) 133. Neue Farbstoffe (Fischer) 264. Phenanthrendisulfosäure (Fischer) 264. Derivate der Anthrachinonsulfosäure (Mac-Houl) 295. Einw. von NH_3 auf Anthrachinonsulfosäure (Bourcart) 295. β-Phenanthrensulfosäure (Morton und Geyer) 820.

Weniger bekannte Körper.

Röstproducte des Kaffees (Bernheimer) 549. Kohlenwasserstoff aus Sequoia (Lange u. Steinthaler) 706.
Rubiansäure (Schunck und Römer) 133. Phoroglucin (Barth und Schreder) 227. Glycyrrhicin (Habermann) 253. 267. 282. Saligeninderivate (Bötsch) 630. Aesculin (Liebermann u. Knietsch) 706. Acetylderivate (Schiff) 820.
Oxydation der Cholsäure (Kutscheroff) 138. Lapacinsäure (Paternò) 134. Tropasäure (Ladenburg u. Rügheimer) 295. Krystallform der Lapacinsäure (Panebianco) 344. Cholecamphersäure (Latschinoff) 599. Doppelsalze der Meconsäure (Rennie) 706. Säure aus Viscum album (Pavlevsky) 707. Vulpinsäure (Spiegel) 707. Apophyllensäure und Cotarnin (v. Gerichten) 707. Sterecaulon (Paternò) 758. Calycin (Hesse) 820.
Emetin (Podwissotzki) 34. Cotorinden (Jobst u. Hesse) 34. Künstliche Alkaloide (Ladenburg) 53. Mercurialin (Schmidt u. Faass) 102. Chinamin (Hesse) 102. Einw. v. Sauerstoff auf Morphin (Broockmann u. Palstroff) 134. Pikrotoxin (Barth u. Kretschy) 134. Einw. von Kaliumpermanganat auf Morphin (Broockmann u. Polstorff) 134. Einw. von Kaliumferricyanid auf Morphin und Methylmorphinjodid (Polstorff) 134. Oxymorphin (Broockmann u. Polstorff). 134. Einw. von Benzoylchlorid auf Morphin (Polstorft) 135. Homologe des Hydrocarbostyrils u. Chinolins (Baeyer u. Jackson) 150. Chinaalkaloide (Jungfleisch) 150. 249. Belladonnin (Kraut) 150. Morphinchlorhydrat (Tausch) 150. Lupulin (Griessmayer) 174. Alkaloid von Aethusa Cynapium (Bernhardt) 207. Duboisin, Hyoscyamin, Tropidin (Ladenburg) 207. PCl_5 u. PCl_3O auf Cinchonin (Königs) 212. Pilocarpin (Poehl) 213. Bild. v. Cinchomeronsäure aus Chinin (Weidel u. Schmidt) 214. Gardenin (Stenhouse und Groves) 230. Hyoscyamin und Atropin (Ladenburg) 295. Daturin (Schmidt) 295. (Ladenburg und Meyer) 295. Krystall. borsaures Chinoidin (Pavesi) 296. (Jobst) 296. Morphinchlorhydrat (Hesse) 296. Chinin (Skraup) 296. Alkaloide der Granatrinde (Tanret) 296. Homocinchonidin (Skraup) 296. Pilocarpin (Gerrard) 348. Synthese des Chinolins (Skraup) 359. Tropeïne (Ladenburg) 369. 570. Igasurin (Shenstone) 369. Alkaloide aus Belladonna etc. (Ladenburg) 449. Chinaalkaloide (Jungfleisch) 450. Synthese des Chinolins (Königs) 450. Alkaloide der Ditarinde (Hesse) 533. Bromderivate des Nicotins (Cahours und Etard) 570. (Laiblin) 571. 708. Homatropin (Ladenburg) 570. Einw. von Benzoylchlorid auf Morphin (Wright und Rennie) 570. 708. Globulin in Kartoffeln (Zöller) 571. Chinolin und Aethylpyridin (Wischnegradsky) 630. Chinaalkaloide gegen Permanganat (Hoogewerff und v. Dorp) 707. Ditaïn (Harnack) 708. Lepidin (Hoogewerff und van Dorp) 708. Hyoscin (Ladenburg) 708. Conquinamin (Oudemans) 758. Alkaloide der Jaborandiblätter (Harnack u. Meyer) 759. Jaborandi (Albertoni) 759. Pilocarpin u. Jaborin (Harnack u. Meyer) 759. Taxus baccata (Amato u. Capparelli) 820. Echitamin u. Ditaïn (Hesse) 820. Oxydationsproducte der Wolle (Wanklyn und Cooper) 820.
Constitution des Hirschhornes (Bleunard) 36. Eiweisskörper der Oelsamen (Ritthausen) 230. Spaltungsproducte des Eiweiss (Bleunard) 297. Legumin (Bleunard) 450. Bildung des Albumins (Loew) 604. 617. Xanthogensäure zur Fällung der Eiweisskörper (Zöller) 631. Eiweisskörper (Danilewski) 760.
Ammoniakgummi (Ciamician) 214. Gummilack (Stillmann) 369. Podophyllin (Guareschi) 370. Aloëöl (Craig) 396. Abietinsäure (Kelbe) 450. Rinde von Alstonia (Hesse) 533. Pyroguajacin (Wiesner)

631. Einwirk. von Zinkstaub auf Harze (Bötsch) 631. Destillationsprodd. des Colophoniums (Renard) 708.
Prüfung ätherischer Oele u. Kohlenwasserstoffe (Hartley u. Huntington) 71. Aether. Oel von Onodaphne californica (Stillmann) 370. Oel von Origanum und Thymus (Jahns) 370. Palisanderholz (Terreil und Wolff) 450. Salbeiöl (Muir) 450. 760. Kaffeeöl (Cech) 820.
Palmellin und Characin (Phipson) 71. Orseilleflechte (Hesse) 102. Rubidin (del Negri) 135. Formel des Catechins (Liebermann und Tauchert) 370. Purpur der Alten (Schneck) 571. 708. Alkannin (Carnelutti und Nasini) 708. Derivate des Santonins (Cannizzaro u. Carnelutti) 708. Farbstoff von Rubus Chamaemorus (Cech) 820.
Hopfenharze (Issleib) 451.
Thalictrin (Havriot und Doassans) 103. (Doassans) 631. Formel des Skatols (Nencki) 8. Methylketol (Baeyer und Jackson) 150. Synthese der Ulminkörper (Millot) 298. Makrocarpin (Hanriot und Doassans) 601.

V. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Allgemeines.

Alkoholgährung (Berthelot) 9. Zusammensetzung der Fäulnissbacterien (Nencki und Schaffer) 24. Alkoholgährung (Cochin) 72. Micrococcus Urinae (Jaksch) 214. Verdauungsferment bei der Brotbereitung (Scheurer-Kestner) 214. Einfluss der Lüftung auf die Gährung (Hansen) 214. Roquefortkäse (Sieber) 264. Milchsäuregährung im Harne (Cazeneuve) 265. Eurotin (Atkinson) 298. Fäulniss (Kingzett) 299. Gährungsstörung durch Bacterien (Marpmann) 360. Reifen des Käses (Kellner) 361. Hefezellen (Brynüch) 407. Salpeter- und Buttersäureferment (Ferrand) 408. Umwandlung der Stärke und des Glykogens durch diastatische Fermente (Musculus und Mering) 408. Spaltpilzgährung (Fitz) 489. Papaïn (Würtz) 489. Einfluss des O auf die Gährung (Mayer) 491. Nucleïn (Kossel) 571. Ferment des Feigenbaumes (Bouchut) 599. Bacterien (Miquel) 599. Gährung des Traubenzuckers (Boutroux) 600. Wärme bei Fermentwirkungen (Nägeli) 600. Hexensäure (Maumené) 693. Rasche Alkoholgährung (Boussingault) 693. Fermente der Eiweisskörper (Duclaux) 820. Tabaksinfusbacterien (Schwartz) 821.
Lebensbedingungen der Spaltpilze (Gunning) 9. Fäulniss (Kingzett) 54. Ferment der Abfallwässer (Miquel) 86. Fäulniss des Eiweiss (Selmi) 215. Aromat. Producte des Thierkörpers (Baumann) 214. Fäulnissproducte des Eiweisses (Salkowski) 215. Einw. der Fäulnissproducte auf Pilze (Wernich) 409. Fäulniss der Eier (Cech) 821.

Pflanzenchemie.

Bestandtheile der Pflanzen.

Indische Rosen und deren Producte (Douglas) 46. Spec. Gew. und Stärkemehl der Kartoffeln (Behrend, Märcker, Morgan) 361. Tabaksrauch (Bon u. Noël) 600.
Kleber (Weyl und Bischoff) 265. Chlorophyll (Schunck) 600. (Sachsse) 741. (Gautier) 37. (Rogalski) 361. (Hoppe-Seyler) 409.
Scillain (Jarmerstedt) 37. Lecithin und Nucleïn der Hefe (Loew) 410. Palmellinlösung (Phipson) 410.
Oxalsäure in Runkelrübenblättern (A. Müller) 410.
Eucalyptusasche (W. Smith) 299. 411. 503. Ammoniak in Pflanzen (Pellet) 361. Zusammensetzung gewisser Pflanzen (Pellet) 410. 504. Zusammensetzung der Rübensamen (Pellet und Liebschütz) 505.
Wachsthum der Leguminosen (Pott) 361. Sterecaulum vesuvianum (Coppola) 362. Sumachlaub (Macagno) 362. Hopfen (Cech) 600.

Pflanzenphysiologie.

Nectarabsondernde Trichinen (Ráthay) 216. Vanillin im Thierkörper (Preusse) 411.
Eiweisszersetzungen in Kürbiskeimlingen (Schulze und Barbieri) 38. Einwirkung von Kälte auf die Keimkraft (de Candolle und Pictet) 216. Keimfähigkeit (Giglioli) 216. Keimkraft der Unkrautsamen (Hänlein) 694. Keimung der Gerste (Day) 744.
Pflanzenalbinismus (Church) 54. Einfluss der Kohlensäurevermehrung auf die Pflanzenproduction (A. Meyer) 54. Zerlegung der CO_2 durch Pflanzen bei künstlicher Beleuchtung (Déhérain und Maquenne) 73. Druckkräfte in Stammorganen (Böhm) 107. Function der vegetabilischen Gefässe (Böhm) 120. 140. 153. Waldbäume (Gurnaud) 216. Assimilationsenergie (Weber) 216. Einfluss des Lichtes auf das Wachsen der Bäume (Gurnaud) 216. Pflanzenalbinismus (Church) 299. Pflanzenkrankheiten (Sorauer) 692. Reservestoffe (Magerstein) 821. Wirkung des elektrischen Lichtes auf die Vegetation (Siemens) 821.
Fettbildung in Pilzen (von Nägeli und Loew) 231.

VI. Mineralogische und geologische Chemie.

Mineralogische Chemie.

Krystallographie.

Tellursilber (Beeke) 631. Isomorphie des Natronsalpeters und der rhomboïdnischen Carbonate (Tschermak) 631. Diamantkrystalle (Baker) 697.

Specielle Mineralogie.

Mineralien aus Böhmen (Stoklasa) 138. 314. Glimmer (Rammelsberg) 138. Saure Reaction des Krysoliths (Stolba) 139. Jahnit (Jonecek) 139. Skorodit (Verneuil u. Bourgeos) 217. Tantalate (Canstoek) 217. Lintonit (Peckham und Hall) 217. Phosphate aus Guano (Demeyko) 217. Darst. von Leucit (Hautefeuille) 217. Neue Al-Li-silicate (Hautefeuille) 217. Martit (Gorceix) 217. Pinit (Crosby) 217. Leucitähnliches Silicat (Hautefeuille) 217. Vork. von Gold (Helmhacker) 217. Niobit (Janovsky) 217. Steinsalz (Stolba) 280. Künstl. Darst. von Feldspath (Fouqué u. Léwy) 280. Darst. von Spinell und Corund (Meunier) 280. Trennung der Mineralien (Bréon) 280. Leukotephrit (Fouqué und Lévy) 280. Idrialin (Goldschmiedt) 281. Childrenit (Penfield) 314. Uranit (Comstock) 314. Natriumsilicotitanate (Hautefeuille) 314. Darst. von Feldspath und Quarz (Hautefeuille) 314. Künstliche Silicate und Aluminate (Meunier) 327. Gold in Itabiriten (Gorceix) 396. Thenardit (Biel) 396. Silber im Alterthum (Frantz) 396. Speckstein (Stolba) 396. Bastnäsit und Tysonit (Allen und Comstock) 396. Künstl. Darst. des Analcims (de Schulten) 473. Eisencarbonat und Sulfatallsphan (Muck) 473. Mineral. Nitozin (Shepard) 632. Danburit (Brash und Dana) 697. Tetraëdrit (Clarke und Owens) 793.

Geologische Chemie,

Allgemeines.

Vesuvlava (Coppola) 139. Vorkommen im Kupfer (Dieulafait) 139. Bildung der Erzgänge (Stelzner) 139. Bildung der Steinkohle (Williams) 590. Staubregen (Daubrée) 397. Schlammregen (Jussien) 397.

Gesteine.

Lithogr. Stein (Janecek) 139. Bildung der Ackererde (Hazard) 173. Dolomit von Kuchelbad (Stolba) 632.

Anthracide und Fossilien.

Kohlensäureexplosion (Dumas) 39. (Delesse) 39. Kupfer in Steinkohlen (Stolba) 280. Fossile-Kohlenwasserstoffe (Zincken) 319. 559. Naphta (Gulischambaroff) 633. Bakunaphta (Beilstein und Kurbatoff) 633. Bernardinit (Stillmann) 697. Kohlen im Alterthum (Frantz) 697. Böhmischer Graphit (Belchoubek) 793. Fossilien aus Böhmen (Stoklasa) 473.

Wässer.

Mineralwasser von St. Maurice (Lefort) 140. von Cransac (Willm) 217. von Büssang (Willm) 281. von Bagnoles de l'Orne (Delachanal) 794. von Niederbrunn (Buri) 794. von Rouen und Forges-les-Eaux (Houzeau) 327. von Tombow (Johanson) 137. von Salzschlief (Reichardt) 281. von Bourboule (Willm) 281. Weichselwasser (Giermanski) 473. Turiner Wässer (Cannizzaro) 327. (Lieben) 327. Dextquelle bei Budapest (Hauer) 140. Bildung S-haltiger Mineralwässer (Mactear) 473. Organische Substanzen im Wasser (Kingzett) 473, Arthesischer Brunnen von Staraja-Russa (Sokoloff) 536. Wasser des Radbuzaflusses (Stolba) 633. Prager Quellwasser (Stolba) 633. Eisenanalysen (Rüdiger) 692. Kainzenbrunnnen (Hulwa) 697. Newawasser (Ulich) 794.

Meteoriten.

Vulkanischer Staub (Daubrée) 282. Meteorit von Estherville (Smith) 327. 473. von Iowa (Smith) 697. Neues Meteoreisen (Hidden) 795.

VII. Analytische Chemie.

Allgemeines, Reagentien u. Apparate.

Elektrolyse (Luckow) 55.
Löslichkeit von Benzin in Weingeist (Hager) 238. Reactionen des Dimethylanilins auf Metallsalze (Vincent) 278. Reagentien auf Magnesiasalze (Lepel) 314. Reagens Alkanna auf Magnesia (Lepel) 314. HBr als Reagens auf Cu (Endemann und Prochazka) 536. Bereitung der Lackmustinctur (Kretzschmar) 537. Wiedergewinnung des Silbers (v. Jüptner) 572. Verwendung des Broms in der Analyse (Reichardt) 709, Bromlösung als Reagens (Koninck) 824. Flavescin (Lux) ?
Apparat zum Auslaugen von Zucker aus Rüben (Scheibler) 47. Spektroskopische Notizen (Vogel) 170. Apparat zur technischen Gasanalyse (Liebig) 179. Gehalts-

ermittelung gefärbter Säuren (F. Salomon) 181. Untersuchung der Industriegase (Fischer) 781. Saccharimeter (Laurent) 185. 435. Volumetr. Bestimmung der Kohlensäure (Gawalovsky) 190. Colorimeter (Wolff) 441. Extractionsapparat (Medicus) 447. Platintiegel (Beilstein) 614. Azotometer (Johnson und Jenkins) 778. (Thierry) 779. Milchprüfer (Mittelstrass) 780.

Spectralanalyse.

Prüfung der Terpene (Hartley) 548. 760. Quantitative Spectralanalyse (v. Norden) 103.

Elementare Gas- u. Wasseranalyse.

Analyse stickstoffhaltiger org. Körp. (Perkin) 103. 249. Analyse N-haltiger Substanzen (Perkin) 346. 536. App. zur Best. des Stickstoffs (Groves) 426. 769. (H. Schiff) 445. (Ludwig) 445. (Reinitzer) 444. (Schwarz) 445. (Johnson u. Jenkins) 760. (Zulkowsky) 771. Best. des N in organ. Körpern (Flavart) 536. Elementaranalyse (Schwarz u. Pastrovich) 709. Best. des Wassers, sowie des C und H in Steinkohlen (Tschirikoff) 760.

Tabelle zur Berechnung des Stickstoffs (Trachsel) 55. Gasanalyse (Amato u. Figuera) 170. Best. der org. Substanz im Trinkwasser (Lechartier) 249. Best. der Härte des Wassers (Wartha) 536.

Bodenanalyse.

Bodenanalyse (Sestini) 346. (Pellegrini) 347. Best. des Kohlenstoffs im Boden (Warington u. Peake) 537. 760.

Maassanalyse.

Bestimmung des O im Wasser (König) 171. Correction wegen Ausdehnung des Wassers (Cassamajor) 290. Analyse turiner Wässer (Cannizzaro) 327. (Lieben) 327. Alkalimetrische Best. der Sulfate (Grossmann) 347. Best. des O im Wasser (König u. Krauch) 537. 770. Best. des Schwefels in Kiesen (Deutecom) 537. Einw. von Jod auf unterschwefligs. Natron (Pickering) 103. 347. Normale Natronlösung (Endemann u. Prochazka) 537.

Analyse anorganischer Verbindungen.

Metalloïde.

Untersuchung der Luft (Cohn u. Miflet) 615. Schiesspulveranalyse (Wagner) 824.

Reagens auf Ozon (Böttger) 119. Best. des activen O im BaO_2 u. H_2O_2 (Bertrand) 347.

Best. des Schwefels in Pyriten (Fresenius) 55. (Houzeau) 315. Best. des Schwefels in der Kohle (Nakamura) 55. (Tschirikoff) 537. (Lunge) 824. Best. des Schwefels (Fahlberg und Iles) 171. Analyse der Schwefellaugen (Jurisch) 671. Bleikammergase (Davis) 615.

Bestimmung des Chlors (Naumann) 171. Best. des Chlors neben Br und J (Vortmann) 347. Best. der Halogene (Fleissner) 615. Nachweis von Cl. (Wiley) 348. Weldonschlamm (Jurisch) 512. 522. 670. Prüfung der Salzsäure (Ziegler) 615.

Best. von Jod neben Chlor u. Brom (Donath) 55. Best. des Jods (Wetzig) 61. (Fresenius) 63. Auffindung von Jod in Brom (Jorissen) 549.

Best. des Stickstoffs (Stromeyer) 103. Gleichzeitiger Nachweis von N, S und Cl. in org. Subst. (Spica) 249.

Bestimmung der salpetrigen und Untersalpetersäure (Mactear) 171. Best. der Salpetersäure (Warington) 373. 615. Best. des N_2O (Dumreicher) 697. 715. 760.

Best. der zurückgegangenen Phosphorsäure (Meyer) 299. 504. Best. der Phosphorsäure nach Petermann (Brunner) 373. Best. des Phosphors im Eisen (Haswell) 710. 760. (Eggertz) 710. Best. der Phosphorsäure im Bier (Geissler) 824. Best. der Phosphorsäure (König) 825. (Peitzsch) 825. Löthrohrprobe auf Phosphor (Ross) 373. Nachweis von Phosphor (Medicus) 373. Nachweis von Phosphor im Harn (Selmi) 824. Verh. der Phosphate zu citronensaurem Ammon (Grupe u. Tollens) 537. Trennung der Phosphorsäure von Eisenoxyd u. Thonerde (Derome) 41.

Aufschliessung von As- und Sb-haltigen Verb. (Donath) 56. Best. der Arsensäure (Naylor) 315. Best. des As (Boeke) 374. (Reichardt) 615. Bestimmung der As_2O_3 (Mayer) 549. (Mokrousoff) 615. Bestimmung von As, Pb und Cu im Harne (Reichardt) 826. Nachweis kleiner Mengen Arsen (Selmi) 210. Nachweis von Arsen (Hager) 373. Scheidung und Bestimmung des Arsens (Fischer) 825. Schwefelarsen als Gift (Ossikovsky) 826.

Trennung v. Antimon u. Zinn (Dewey) 56.

Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen (Parker) 711. Bestimmung von CS_2 (Hofmann) 711. Bestimmung des CO_2-Gehaltes der Luft (Mactear) 171. Bestimmung der CO_2 in der Athmungsluft (Marcet) 426. 615. Nachweis von Kohleoxyd (Wolff) 773. Bestimmung des Siliciums im Eisen und Stahl (Brown) 374.

Analyse von Kalksteinen (Rocholl) 550. Bestimmung des Si im Eisen (Haswell) 710.

Elektrolyse (Schucht) 374. Organische Säuren auf Mineralien (Bolton) 374.

Metalle.

Prüfung von Alkalidicarbonaten (Lalieu) 77. Bestimmung der Soda in der Pottasche (Geissler) 550. (v. Hasselt) 375. Bestimmung des Kalis (Morrell) 826.

Kalkbestimmung in Zuckersäften (Seibt) 550. Best. des Bariums (Morse).

Beseitigung von KCl und NaCl bei der Analyse (Muck) 375.

Scheidung der Metalle der Eisengruppe (C. Zimmermann) 40. Bestimmung des Zinks

auf galvanischem Wege (Millot) 104. Ferrum reductum (Vulpius) 104. Abscheidung des Eisens als bas. Acetat (Jewett) 104. Zinktitration (Braunlechner) 187. Titriren des Mangans (Haswell) 249. Elektrolytische Bestimmung des Cobalts u. Nickels (Fresenius u. Bergmann) 559.
Bestimmung des Chroms (Willm) 40. 56. 615.
Bestimmung von FeO neben Fe_2O_3 (Eder) 171.
Werthbestimmung des Zinkstaubes (Drewsen) 56. (Beilstein u. Jawein) 426. 775. Trennung des Zinks von Cadmium (Hutchinson) 172. Nachweis des Zinks (Otto) 711.
Volumbestimmung des Mangans (Wright u. Menke) 66. 357. Reaction auf Mangan (Böttger) 249. Bestimmung des Mangans u. Cobalts (Roessler) 250.
Trennung von Cobalt u. Nickel (Dirvell) 40.
Unterscheidung von Cobalt u. Nickel (Papasogli) 250.
Trennung von Zinn und Antimon (Dewey) 56. Quartation des Goldes (Kraus) 375. Goldscheidung durch Quartation mit Zink (Balling) 41.
Trennung von Gold durch Cadmium (Jüptner) 375.
Bestimmung des Palladiums (Drechsel und Parcus) 23.
Trennung von Cd und Zn (Yvor) 616. Nachweis von Blei und Cu in Glas und Email (Müller) 719.
Bestimmung der Mennige (Lux) 376. Bestimmung des Bleies (Diehl) 551.
Nachweis von Blei (Schaffner) 87. Silbertitriren (Jüptner) 104. Elektrolytische Bestimmung des Silbers (Fresenius u. Bergmann) 559.
Nachweis des Quecksilbers in Wässern (Lefort) 104. Erkennung des Quecksilbers (Jüptner) 251. Bestimmung von Hg (Orloff) 615.
Bestimmung des Kupfers mittels Cyankalium (Ulbricht) 54. Trennung des Kupfers von Cd und Zn. (Hutchinson) 172. Colorimetrische Bestimmung d. Kupfers (Bayley) 315. Cuprometer (Bayley) 769.
Trennung des Cadmiums vom Zink (Hutchinson) 172.

Analyse organischer Verbindungen.

Aschenbestimmung der Steinkohle (Muck) 315. Extractbestimmung im Wein (Grete) 551. Zerstörung organischer Substanzen (Varfolomejeff) 616. Entdeckung schlagender Wetter (Liveing) 712.
Erkennung von Wasser im Alkohol (Debruwell) 366. Chlorzink als Reagenz für Alkaloide (Jorissen) 376. K-Bi-jodid als Reagenz auf Alkaloide (Tresh) 376.
Bestimmung des Chlors in Samen u. Futtermitteln (Nolte) 43.
Reactionen einiger Alkaloide (Tattersall) 314. Untersuchung des Weins (Wartha) 315. Guanidinreaction (Capranica) 616.
Essigprüfung (Hager) 43. Fruchtsäfte (Lepel) 56. Brunnenwasser-Untersuchung (Philipps) 104. Prüfung des Kirschwassers (Berchelmann) 104. Butterprüfung (Lenz) 172. Nachweis von Alaun im Mehl und Brot (Lenz) 221. Milchuntersuchung (Geissler) 222. Prüfung des Chinins (Kerner) 315. Entdeckung fremder Farbstoffe im Wein (Dupré) 551. 712. Käufl. Trimethylamin (Eisenberg) 649. Nachweis v. H_2SO_4 im Essig (Huber) 670.
Zusammensetzung von condensirter Milch u. Kindermehl (Gerber) 54. Analyse der Milch (Gerber u. Radenhausen) 104. Bieranalyse (Schrader) 366. Getreidemehl (Petermann) 376.
Nachweis der Salicylsäure im Wein (Weigert) 56. Erkennung von Alizarin, Isopurpurin und Ferropurpurin (Schunck und Römer) 172. Alkaloïde im Bier (Griessmayer) 174. Farbstoff der Wein- und Heidelbeeren (Andrée) 251. Albuminnachweisung (Böttger) 315. Nachweis von Aloë (Borntraeger) 316. Nachweis von Albumin im Harn (Bödeker) 426. Urobilin im Harn (E. Salkowski) 426. Erkennung eines Wassergehaltes im Alkohol und Aether (Mann) 426. Erkennung von Chloralhydrat (Belohoubek) 431. Verhalten des Traubenzuckers gegen Kupferoxydhydrat (Müller u. Hagen) 616. Nachweis und Bestimmung von CO (Fodor) 669. Nachweis von Morphin (Jorissen) 712. Nachweis von Mutterkorn (Böttger) 768.
Bestimmung des Albumins (Ilimow) 43. Bestimmung der Holzfaser (Krauch) 45. 427. Bestimmung der Amidokörper (Kern) 45. Bestimmung der invertirten Stärke (Märker) 45. Bestimmung des Extractgehaltes im Wein (Nessler) 45. Bestimmung der N-haltigen und N-freien Substanz im Futter (Schulze) 45. 378. Bestimmung der Gallensäure und des Gallenfarbstoffs (Hirschfelder) 104. Bestimmung des Harnstoffs (Pflüger) 251. Bestimmung des Zuckers (Battandier) 251. Bestimmung des Glycerins im Bier (Griessmayer) 251. (Liebermann) 378. Bestimmung des Harnstoffs durch Hypobromite (Fauconnier) 377. (Jay) 377. 616. (Méhu) 377. Bestimmung des Glycerins im Wein (Raynaud) 378. Bestimmung des verdauten Proteïns (Kellner) 378. Bestimmung der Proteïnstoffe (Wagner) 378. Bestimmung der nichteiweissartigen N-Verbindungen (Kellner) 380. Bestimmung des Theïns im Thee (Patrouillard) 427. Bestimmung des Acetons im Methylalkohol (Krämer) 427. Bestimmung des Fuchsins im Fleisch (Fleck) 551. Bestimmung der Chinaalkaloïde (Hilbig) 551. 713. Bestimmung der Schwefelsäure im Harn (Salkowsky) 616. Bestimmung von Albuminoiden im Heu (Armsby) 713. Reducirender Zucker im Rohzucker (Meissl) 41. Weingeistbestim-

mung (Dahlen) 45. Fettbestimmung in Futtermitteln (Wagner) 45. Trennung des Strychnins vom Chinin (Dwars) 78. Most- und Weinanalyse (Ulbricht) 54. 380. Proteïnstoffe (Stutzer) 251. Nachweis von Phosphor bei Vergiftungen (Medicus) 373. Scheibler's Bestimmung des Zuckers (Tollens) 380. Stärckemehlbestimmung in der Kartoffel (Siewert) 380. Polarisation der Melasselösungen (Raffy) 380. Milchanalyse (Vogel) 551. Gehaltsbestimmung des Glycerins (Lenz) 551. Weinanalyse (Ulbricht) 713. Chininprobe (Hesse) 713. Trommer'sche Probe (W. Müller u. Hagen) 713.

Nachweis von Blut (Schwartz) 251. Nachweis von Phosphor im Harn (Pesci und Stroppo) 380. Ptomaïne (Husemann) 380. Nachweis von Morphin (Bergeron und L'Hôte) 713. Blutflecke (Struve) 714.

Bestimmung von Mineralölen in fetten Oelen etc. (Rémont) 428. Bestimmung der Fettsäuren in Oelen (Carpentin) 553. Prüfung des käuflichen Kalis (Corenwinder und Contamine) 41. Untersuchung der Zuckerrübe 105. Alkalimeter für Rübensafte (Le Docte) 185. Apparat zur Milchprüfung (Petri und Müncke) 191. Verfälschung von Nahrungsmitteln (F. Fischer) 221. Untersuchung des Wachses (Hager) 367. 382. Butterprüfung (Medicus und Scherer) 397. Prüfung des Perubalsams (Grote) 397. Prüfung bituminöser Schiefer (Kienlen) 428. Dachkupfer (A. Müller) 428. Werthbestimmung des Zuckers (Mott) 552. Untersuchung von Erde auf Leuchtgas (Königs) 555. Geölter Weizen (Böttger) 718. Schmieröle (Fischer) 553. 775. Kunstbutter (Wittstein) 239.

VIII. Technische Chemie.

Allgemeines.

Verdampfung von Salzlösungen (Piccard) 48. Reiseskizzen von Amerika (Hartmann) 86. Sättigen von Lösungen mit SO_2 (Klinghammer) 128. Laboratoriumsapparate (Bitter) 432. Säureheber (Alisch) 464.

Apparate.

Apparat zur Darstellung von schwefliger Säure (Mactear) 95. Reinigung des Kesselwassers (Bourgau) 352. Verschluss für Behälter mit kaustischem Natron (Most) 368. Filtriren von Gasen (Möller) 432. Filtration von Gasen und Dämpfen (Möller) 432. Kühlen und Erwärmen von Gasen und Dämpfen (Braun) 464. Metallplüsch (Müller) 464.

Bergbau.

Zinn in Birma, Siam und Malacca (Reyer) 44. Zinn in Tasmanien und Australien (Reyer) 119. Entzündbarkeit des Kohlenstaubes (Dombre) 44. Mineralien Russlands (Zincken) 207. Salzbergwerk Inowraclaw 288.

Metalloïde.

Chargiren der Pyritöfen (Norrington) 128. Concentration der Schwefelsäure (Faure und Kessler) 144. Explosion einer Platinretorte (Kühlmann) 328. Behandlung von SO_2-haltigen Gasen (Allen) 384. Salpetersäure-Injector für Bleikammern (Burgemeister) 446. Fabrication von Schwefelsäure (Hartmann) 512. Concentration von Schwefelsäure (Nobel) 544. Beseitigung des Hüttenrauchs (Winckler) 555. Nitrose Schwefelsäure (Scheurer-Kestner) 564. Absorption der SO_2 aus Röstgasen (Freytag) 592. Bleikammerkrystalle (Girard u. Pabst) 747. Gewinnung von Schwefel (Aarland) 800.

Weldonschlamm (Lunge) 207. (Post) 207. 522. Oxydation des Manganoxyduls (Post) 207. Prüfung von KJ und KBr (Hager) 251. Varech (Thiercelin) 530. Chlorkalk (Lunge u. Schäppi) 537. (Kopfer) 528. 782.

Jodindustrie (Wetzig) 61. (Thiercelin) 61. (Pellieux) 61. (Herland) 62. Jod- und Bromgewinnung (Müller und Böckel) 176. Gewinnung von Jod (Thiercelin) 539. 576. Extraction von Jod aus Varech (Pellieux und Allary) 714. Darstellung von Brom (Borsche) 496.

Gewinnung von schwefelsaurem Ammon (Brown) 48. Löslichkeit des Morphiums in Chloroform (Burg) 366. Darstellung von Ammoniak aus dem Stickstoff (Rickman) 240. 368. Darstellung von Ammoniaksalzen (Hennebutte u. Mesnard) 336. Darstellung von NH_3 aus N der Luft (Rickman) 368. Fabrication von schwefelsaurem Ammon (F. C. Hills) 80. Fabrication von Ammoniak (Müller und Geisenberger) 416. 416.

Fabrication von Phosphor (Pierre) 384. Fabrication der Phosphorsäure (Colson und Guéret) 539. Einwirkung von Torf auf Phosphorite (Bielecki) 456.

Reinigung von Kesselwasser (Möller) 240. Hartes Wasser (Tidy) 574.

Synthese der Rhodan- und Ferrocyanverbindungen (Tscherniak) 47.

Darstellung von Kieselflusssäure (Zenisek) 432.

Blausäure (Act. Ges. Croix) 480.

Alkalien, Glas, Salze.

Analysen von Zuckerrohr und Producten daraus 88. Eindampfen (Yeomans) 224.

Dicarbonate (Stearns) 560. Technisch-chemische Notizen (Lunge) 747.
Alkalilösungen (Carey, Gaskell und Hurter) 496.
Belegung von Spiegelscheiben (Maugin) 47. Erhabene Schrift auf Glas und Porcellan (Grüne) 128. Glasöfen (Whitall) 480. (Atwater und Whitall) 480. Enthärten des Glases (Deherrypon) 592. Glassatz (Moritz) 747. Färbung des Glases (Müller) 747.
Emailglasur (Lindhorst) 95. Dachsteinglasur (Seger) 95. Bunzlauer Geschirr (Olschewsky) 95. Ziegelmaterialien (Olschewsky) 289. Porcellanofen (Becker) 464. Porcellan (Seger) 748.
Darstellung von Thonerde und kohlensauren Alkalien (Behnke) 47. Darstellung von Alkalien mittels Trimethylamin (Actiengesellschaft Croix) 187. 464. Darstellung von Ferrocyannatrium (Tanatar) 714. Ammoniaksoda (Solvay) 464. Kalifabrication (Parnell) 96. (Gaskell) 95. Zerstörung der Schwefelverbindungen bei der Sodafabrication (Glover) 95. Fabrication von Soda und Kochsalz (Moxd) 96. Darstellung kaustischer Alkalien (Wastschouk und Glouchoff) 480. Darstellung von Soda etc. (Townsend) 576. Pfannensalz (Stolba) 265. Reinigung der Rohsoda und Pottasche (chem. Fabr. Rheinau) 336. Schafwollpottasche (Fleckel) 587. App. zur Sodafabrication (Stevensen) 128. Sodafabrication (Gutzkow) 328. Sodafabriksinspection (Lunge) 328. Ammoniaksoda (Montblanc und Gaulard) 432. (Solvay) 336. 432. (Unger) 576. Sulfatöfen (Cliff) 400. Reinigung von Alkalilaugen (Weldon) 464. Gewinnung von Schwefel bei der Sodafabrication (Pechiney) 608.
Fabrication von schwefelsaurem Ammon (Wallace) 96. Kaliumsulfat aus Schönit (Dupré und Hake) 352. Verfälschung von Wasserglas (Jean) 328. Entfernung pectinartiger Stoffe aus Salzlösungen (Rümpler) 432. Reduction von Alkali- und Erdsulfaten (Boeg) 400. Carnallit (Hake) 512. Kalihaltige Salzlaugen (Bernhardi) 519. Gewinn von kohlensauren Alkalien etc. (Townsend) 576. Herstellung von $Mg(HO)_2$ (Adelswärd) 800.
Darstellung von Aluminiumsulfat (Laur) 384.
Einwirkung von Schwefelsäure auf Phosphate (Post) 207. Phosphorescirende Pulver (Pfeiffer, Mc. Carty etc.) 224. Assimilirbare Phosphate (Beck) 400. Darstellung reiner Magnesia (Rümpler) 432.
Analysen von Chloraluminium und Aluminiumsulfat (Stolba) 328. Thonerdesalz (Athenstädt) 480. Al-Sulfat (Petraeus) 544. Darstellung von Baryt (Rose) 560.
Ultramarinroth (Zeltner) 352.
Bleiweiss (Büssing) 496.
Darstellung von Zinkoxyd (Parnell) 48. Zinkweiss (Komorek) 528. Darstellung von Schwefelzink (Griffiths und Cowley) 272.
Bleiweissfabrikation (Brumlen) 176. (Lewis) 528. (Martin) 528.

Metallurgie.

Allgemeines.

Steine aus Pyriten (Spence) 560.

Apparate.

Basische Ziegel als Ofenfutter (J. L. Bell) 14. Industr. Verwerthung der Ofengase (Cailletet) 92. Gase aus Pilz'schen Oefen (Schertel) 218. Schmelzen und Reinigen von Metallen (Herlitschka) 384.

Eisen.

Reduction von Eisen (Brown)
Grossbritanniens Eisenindustrie seit 20 Jahren 350. Verwendung der Schlacke 94. Zustände des Eisens im Stahl (Parker) 711. Entschwefeln von Kiesrückständen (Paur) 416. Flamm-Bessemerofen (Krupp) 218.
Schutz für Eisen (Clerk und Fawsitt) 400. Reinigen von Eisen (Helmholtz) 47. Montblanc und Gaulard) 544. (Nobel) 544. Entphosphorn des Eisens (Snelus) 14. (Thomas) 14. (Pourcel) 15. (Ehrenwerth) 44. 105. (Massenez) 86. 105. (Kupelwieser) 105. (Balliny) 208. (v. Wagner) 399. (Harmet) 400. (Kupelwieser, Gautier) 412. (Reade) 416. (Krupp) 431. (Andre) 480. (Kupelwieser) 587. (v. Tunner) 587. (Massenez) 748. Basische Ziegel (Williamson) 14. (Richards) 14. (Riley) 14. (Siemens) 14. Eisenschlacke vom Entphosphorn (Pochin) 96. Email auf Gusseisen (Grebel) 400. (Stenzel) 624. Reduction geschmolzener Eisenerze (Daelen) 336.
Terrassenofen (Smyth) 336. Wasserstoffeisen (Hughes) 587. Eigensch. des Stabeisens (Holley) 44.
Neutralisirung von Phosphor im Stahle Brown) 86. Stickstoff im Stahle (Allen) 119. Flussstahl (Osann) 336. (Ehrenwerth 588. Schweissen des Gussstahles (Rust) 415. Siemens-Martinstahl (Kern) 539. Zustand des Kohlenstoffes im Stahle (Hogg) 715.
Schweissbarkeit des Eisens (Wedding) 174.

Uebrige unedle Metalle.

Fabricat. von Na und Al (Thomson) 576. Fabrication von Aluminium Magnesium (Berthaut) 736. Fabrication von Aluminium (Howard, Bates und Pendelton) 416.
Zinkmuffelofen (Haupt) 239. Zinkhüttenprocesse (Binon und Grandfils) 87. 239,

Zinkfabrication (Goodfellow) 239. F. Fischer) 239. (Landsberg) 239. (Kosmann) 239. (Hauzeur) 239. (Binon und Grandfils) 464.
Metallurgie des Nickels (Badureau) 455. Gewinnung von Nickel (Garnier) 352. (Laroche und Prat) 368. Zn-haltiges Nickel (Fleitmann) 496. Walzbares Co und Ni (Winkler) 218.
Extraction der Cu-haltigen Pyrite (Schaffner) 87. Ausscheidung von Schwefel aus Kiesen etc. (Haber) 464. Gewinnung v. Hg (Pichler) 748.
Entsilbern von Blei (Garzia) 384.
Kupferraffiniren (Levitzky) 208.

Edle Metalle.

Metallurgie des Quecksilbers (Kuss) 45.
Bleientsilberung (Cookson) 92.
Gold im Alterthume (Frantz) 87. 119. Gold in Persien (Dietzsch) 119. Goldscheidung (Egleston) 328.

Verarbeitung der Metalle.

Französ. Broncen (Grinaud) 93.
Münzwesen (Dauert) 119. Vernickeln und Verkobalten von Eisen (Fleitmann) 128. Marmoriren von Weissblech 219.
Vernickeln (Weston) 47. Nickelbäder 239. Platina 239. Ueberzug auf Metalle (Daumesnil) 496. Eisenschutz (Barff) 560.
Vermessingen (Herz) 105.
Versilbern (Krupp) 592. Goldbäder (Böttger) 783.

Cemente, Kitte und Baumaterialien.

Künstliche Steine (Struck) 47. Graphittiegel (Peto) 96. Stuck (Landrin) 175. Cement (Jakob) 543. (Böhme) 240. Cementfabrication (Wilson) 240. (Nagel und Kämp) 240. (Bertina) 240. Vanillin im Rübenrohzucker (Scheibler) 265. Fabrication von Portlandcement (Watson) 329. Schlackencement 719. Klebgummi aus Aluminiumphosphat (Brenner) 736. Glycerinkitt (Morawski) 523. Portlandcement (Watson) 416. Steinmasse (Steuer) 416.
Zahnkitt (Stolba) 455.

Zuckerfabrication.

Best. des Invertzuckers (Meissl) 41. Entgasung der Rüben (Bergreen) 48. Rübenschnitzelpresse (Haase) 76. (Röhrig und König) 272. (Rudolph) 76. Rübenreibe Gigot) 76. Diffusionsapparat (Nowotny) 76. (Lustig) 76. Diffusionsbatterie (Maschinenfabrik Sangerhausen) 76. Trockenkalklöschapparat (Ehrenstein) 76. Rübensaft-Centrifuge (Dippel) 76. Brennbare Gase in Diffuseure (Knauer) 87. Gährung und brennbare Gase in Diffuseuren (Millot und Maquenne) 88. Darst. von Zuckerkalk (Weinrich) 96. Temper. des Diffusionswassers (Mategczek) 105. Prüfung der Rübe mit dem Scheibler'schen Apparate (Neumann) 106. Prüfung der Rübe (Divis) 106. Einw. von Salzs. auf Spodium (Preis) 106. Natur der Rübengallerte (Bunge) 106. Klären von Zuckerlösungen (Decastro) 128. Reinigung der Abfallwässer (Knauer) 144. Vanillin im Rohzucker (Lippmann) 205. Knochenkohlenglühcylinder (Klinghammer) 272. (Seyfferth) 272. (Hänel) 272. Glühofen für Knochenkohle (Schreiber) 272. Spodiumwäsche (Havelka und Mesz) 272. Wirkung der Knochenkohle (Avril, Barbet, Reinecke, Stutzer) 272. Gewinnung von Zuckerkalk aus Melasse (Pistoja, Steffen und Drucker) 368. Gewinnung von Zucker aus Rüben etc. (Löwig) 368. Stärke aus Reis, Mais etc. (Garton) 400. Kalksaccharat (Legru) 416. Englische Saccharimetrie (Steiner) 439. Wiedergewinnung der MgO aus Scheideschlamm (Rümpler) 464. Zuckerrübensaft (Virbans) 480. Stärkefabrication (Garton) 512. Absorption von Zucker durch Knochenkohle (Mott) 539. Stickstoffverbb. in der Melasse (Bodenbender u. Ihlée) 539. Zuckerlösungen (Scott und Oglivie) 560. Saturation (Rivnác) 811.

Producte der Gährung.

Branntwein.

Schaumgährung (Delbrück) 76. Dickmaischung (Märcker) 76. Schwergährigkeit der Rübenmelassen (Märcker) 76. Reinigungs- und Controlapparat für Brennereien (Wagner u. Ballenstedt) 93. Spiritusdestillirapparat (Hecht) 93. (Sennecke) 93. Entlutterungsapparat (Engelke) 93. Spiritusdestillirapparat (Savary) 93. Destillircolonne (Ilges) 93. Ansäuren von Maischen (Briem) 328. Hefe (Marquardt) 528. Presshefenfabrication (Delbrück) 455. Alkoholgewinnung aus gemischten Maischen (Magerstein) 455. Gährungsverfahren (Delbrück u. Heinzelmann) 571.

Wein.

Böhmische Weine (Simácek) 106. Extract- u. Aschengehalt der Weine (Kayser) 175. Künstliche Färbung des Rothweins (Andrée) 251. Kunstweine (P. Müller) 88. Explosion beim Pastenrisiren des Weins (Wartha) 329. Russische Weine (Cech) 748. Schaumwein (Gressler) 775. Extract- und Aschengehalt des Weines (Wagemann) 784.

Bier.

Notizen aus der Brauereipraxis (Chodonnsky) 106. Rundschau auf dem Gebiete der

Brauerei (Griessmayer) 106. 438. 455. Physikalische Veränderungen beim Brauen (Brejcha) 106. Diastase (Kjeldahl) 252. Zusammensetz. verschiedener Biere (Hofmann u. Geissler) 349. Apparat zum Conserviren von Bier (Lesemeister) 352. 446. Zusammensetzung einiger Biere (Schrader) 366. Bestimmung u. Bedeutung der CO_2 im Bier (Langer u. Schultze) 483. Malzerzeugungsapparat (Hruby) 439. Extract- und Maltoseausbeutung (Schultze) 439. Braupfanne (Wundram) 439. Vergährung der Würzen (Hansen) 455. Einfluss der Lüftung auf die Gährung (Hansen) 455. Essigbildung (Wurm) 252.

Organische Präparate.

Weinsäure (Dietrich) 496. Eupittonsäure aus Holztheer (Gottheil) 512. NH_3-Gewinnung (Lorenzen) 528.

Nahrungsmittel.

Verarbeitung der Getreidesamen (Kühnemann) 47. Kaffeesurrogat (Schwing) 80. Pökeln (Voit) 95. Cichorienkaffee (Mateczek) 88. Kindermittel (Spitta) 96. Präparation von Kaffee (Dittmar und Klute) 144. Saladinkaffee (Schwing) 176. Suppenbrot (Scheurer-Kestner) 214. Kaffeesurrogate (Hager) 398. Backpulver (Davis) 400. Ziegenmilch (Godefroy) 455. Conservirung der Butter (Bischoff) 496. Mogdadkaffee (Möller) 539. Leinsamen verschiedenen Ursprungs (Wollny) 588.
Conservirung v. Nahrungsmitteln (Guerette) 240. (Fulda) 384. (Kraus) 412. Conservirung von Fleisch (Libby) 240. Zerstörung von Schiffsböden (Hannay) 368. Conservirung von Milch, Fleisch etc. (Riddel) 384.

Färberei.

Gewinnung von Fe_2O_3 u. CuO (Macay) 528.

Beizmittel.

Beize für Türkischroth (Law) 224. Schwarze Holzbeize (Godeffroy) 239. Beizmittel für Wolle (Ducancel) 496.

Bleichen und Färben.

Terpentinöl zum Bleichen (Böttger) 752. Drucken mit Anilinschwarz (Schmidlin) 608.

Theerfarbstoffe.

Farbstoffe (Meister, Lucius und Brünig) 47. 352. Darst. der Amidoazobenzolsulfosäuren (Graessler) 48. 512. Farbstoffe aus Diazoverbb. (Meister, Lucius u. Brünig) 48. 352. Farbstoffe (Herran u. Chaudé) 352. Orangerothe Farbstoffe (Levinstein) 384. Theerfarbenindustrie (Nietzki) 455. Tetramethylamidotriphenylmethan (Bindschedler u. Busch) 480. Sulfosäuren des Rosanilins (Jacobsen) 400. Anilinfarben (Engau) 495. Grüne Farbstoffe (Lalande) 464. Pikrinsäure-Verfälschung (Krätzer) 526. Biebericher Scharlach (Vignan und Brasson) 541. Darst. von Anilinschwarz (Grawitz) 512. Amidoazobenzolsulfosäuren (Graessler) 512. Anilinschwarzfärben (Theilig u. Claus) 576. Farbstoffe (Meldola) 528. Schwarzer Farbstoff (d'Andiron u. Wegelin) 800.

Pflanzen- und Thierfarbstoffe.

Verarbeitung von Safran (Borg u. Thiercelin) 16. Farbhölzer (Höhnel) 106. Alneïn (Savigny) 560.

Mineralfarben.

Best. d. C im Eisen u. Stahl (Justum) 329. Fabrication von Zinkpigment (Parnell) 384. Orangefarbstoff (Böttger) 783. Goldbad Blanchard) 810. Bromsilbergelatine (Monckhoven) 811.

Anstrichfarben und Lacke.

Tintenstifte 94. Fabrication von Pigmenten (Méry) 223. Aetzgrund (Günther) 512. Prüfung v. Blancfix 512. Signirtinte (Bering) 664. Hektographentinte (Störmer) 175.

Photographie.

Modernes Lichtpausverfahren (Townsend) 89. Verstärken von Gelatineplatten (Edwards) 119. Gelatinenegative (Vogel) 119. Bromgelatineverfahren (Fabre) 120. Gelatineemulsion (Schlicht) 120. (Abney) 120. Eisenoxalatentwickeler (Vogel) 120. (Eder) 120. 252. 526. (Köhnke) 588. Platinotypie (Fabre) 383. Gelatineverfahren (Vogel) 462. Wiedergewinnung des Silbers (Abney) 527. Collodium (Schippang u. Wehenkel) 560. Druckverfahren (Woodbury) 873. Rapidentwickler (Eder) 575. Photochemie des Bromsilbers (Eder) 748. Photographie mittels phosphorescirender Substanzen (Warnerke etc.) 783. Diapositive (Eder) 811.

Brennmaterialien.

Technologie der Brennstoffe (Fischer) 399.

Kohlen.

Form des S in der Kohle (Wallace) 329. Eigenthüml. Kohle (Inostranzeff) 544. Steinkohle (Reinsch) 588. Petroleumspiritus (Allen) 655.

Petroleum.

Löslichkeit der Metalle im Petroleum (Engler) 219. Feuergefährlichkeit des Petroleums (Engler) 219. 266. Cumol im Petroleum (Engler) 266. Petroleum (Ogloblin) 748.

Kohlenprodukte.

Gewinnung von Ammoniak bei Coakesfabrication (Scholz und Thieme) 186. Gasabführung bei Coakesöfen (Ströhmer u. Scholz) 432. Reinigung von Mineralien (Riebeck) 464. Paraffin aus Torf etc. (Bell) 480. Destillation des Steinkohlentheers (Kehlstedt) 541. Schieferöle (Borg) 715.

Gasfabrication.

Leuchtgas (Riebeck) 352. Herstellung von Leuchtgas (Young) 368. (Hecht und Ottmann) 432. Leuchtgasofen (Siegel) 352. (Tonnar) 352. Gasfabrication (Langner) 272. (Haupt u. Mendheim) 276. (Atkins) 416. Erzeugung von Leuchtgas aus Oelen (Balling) 440. Reinigung von Leuchtgas (Versmann) 224. (Lugo) 416. Steinkohlentheer (Rütgers) 350. Luftdichter Stoff für Gasmesser (Schülke) 351. Carburation von Gas und Luft (Merrit und Ireland) 384. Theerverdichtungen (Klönne) 384. Druckregulator für Leuchtgas (Schorer) 437. Wassergas (Livesey und Kidd) 442. (Dwight) 589.

Heizung.

Asbestkohle 15. (Rocher) 15. Reinigung des Rauchs (Johnson) 220. (Hobbs) 220. Eiserne Oefen (Ferd. Fischer) 340. Gasfeuerung (Goebel) 512.

Beleuchtung.

Elektroden für elektrisches Licht (Wortly) 96. Regenerativbeleuchtung (Siemens) 329. Lampenschirme (Herrmann) 368. Druckregulator für Leuchtgas (Gänge) 437. Leuchtgasapparat (Kappus) 440. (Kohn) 440. Entzündung von Leuchtgas (Böttger) 719.

Zünd- und Sprengstoffe.

Nitroglycerin-Apparat (Kurz) 180. 352. Chemische Beständigkeit von Explosionsstoffen (Hess) 192. Zündhölzer (Sudheim u. Koppen) 272. Explosivstoff (Roberts) 416. (Felhoen) 496. (Nobel) 544.

Fette.

Tournantöl 175. Vaseline (Fresenius) 329. (Fabini) 330. (Dietrich-Helfenberg) 330. Gewinnung von Talg (Gellhorn) 432. Bleichen von Ozokerit etc. (Ofenheim) 544. Butter (Spormann) 506. Oelreinigungsapparat (Köllner) 779.

Oele aus Waschwässern (Kawalovsky und Kuszy) 224. Marseiller Seife (Stolba) 330. Gewinnung von Glycerin aus Seifenlaugen (Thomas, Fuller und King) 416. 576. Verseifung der Fette (Becke) 540. Glycerin (Thomas und Fuller) 576.

Schmiermittel (Crane) 240.

Faserstoffe.

Metalllüster auf Geweben (Poirrier und Rosenstiehl) 224. Schrift auf Geweben und Papier (Hickisson) 224. Unverbrennliche Stoffe (Martin und Tessier) 272. Scheidung von Baumwolle und Wolle (Poulin) 416. Nitrocellulose (Parkes) 544. Kunstwolle (Neumann) 224. (Stutzer) 624. Tillandsiafaser (Höhnel) 88. Wasserdichte Gewebe (Hulenz u. Dreyfuss) 384. Ofen zur Herstellung von Terpentinöl (Holleben) 182. Asche von Cigarettenpapier (Stolba) 267. Pauspapier (Benrath und Frank) 368.

Harze, Guttapercha, ätherische Oele etc.

Copalschmelzen (Schrader und Dumcke) 16. Künstlicher Schiefer (Vereinigte Gummiwaarenfabr.) 47. Eucalyptusöl (Osborne) 92. Ceresin (Ujhely) 220. Retinol 221. (Kolbe) 176. 352. Kühler für ätherische Oele (Tänzer) 779.

Leder und Gerberei.

Mineralgerbung (Heinzerling) 176. Extraction des Tannins (Goedolo) 416. Künstliches Leder (Stierlin) 432. (Bird) 496.

Verschiedenes.

Verfälschung.

Verfälschung des Safrans (Meyer) 455.

Diverse technische Notizen.

Pulvern organischer Körper (Neuss) 240. Präservirung von Holz (Gardner) 80. Darstellung von Fischleim (Danilewsky) 94. Schmiermittel (Munger) 96. Filtrirmaterial (White) 96. Feuerlöschmittel (Bernheim) 96. Umwandlung von Achat in Onyx (Kulmann und Lorenz) 128. Antisepticum (Jeyes) 176. Conservirung von Holz (Dowling und Hardman) 176. Putzlappen 220. Lackiren von Wandtafeln (Christians) 238. Celluloid 334. Montanproduction Deutschlands 1879 381. Schutzmittel für Schiffsböden (Holtzapfel) 400. Düngepulver (Radig) 432. Filterplatten (Reye) 464. Verbrennen von Abfällen (Hellwig) 464. Reinigung von Fabrikwässern (Möller) 464. Künstlicher Kautschuk (Dankwerth und Sanders) 496. Asphaltpflaster (Farrington) 496. Paraffin als Schutzmittel von Holz etc. (Schaal) 527. Droguenbericht (Gehe) 541. (Verörbeitung von Sulfiden (Spence) 560. Glyceringelatine (Kayser) 560. Neptunit und Bonsilat 574. Desinfection von Abwässern (Müller) 592.

Statistisches.

Theerfarbenproduction (Caw) 88. Eisenproduction (Morrel) 574. Steinkohlenproduction i. J. 1878 720. Edelmetallproduction (Soetbeer) 15. Edelmetallproduction der Vereinigten Staaten 288. Bergwerks- und Salinenproduction in Preussen 1878 63. Bergwerksbetrieb in Oesterreich 1878 77. Bergwerks-, Hütten- und Salinenproduction in Deutschland 1877 und 1878. 79. Leim (Abadie) 221.

Hypochlorin (Pringsheim) 299. Bildung fetter Oele in den Oliven (Funaro) 362. Chlorophyllbildung (Stöhr) 600. Chlorophyll (Pringsheim) 9. 27. 299. (Flahaut) 411. (Sachsse) 741.
Bedeutung des oxalsauren Kalkes für die Pflanze (Ploeg) 72. Function des Kalkes in der Pflanze (Raumer u. Kellermann) 363.

Agriculturchemie.

Versuchsstationsvorstände zu Karlsruhe (Dahlen u. Wachter) 45. Landwirthschaftliches Versuchswesen (Wachter) 46.
Massregeln gegen den Peruguano (A. Meyer) 45. Superphosphate (Petermann) 45. (Millot) 299. (Farsky) 411. Ichaboeguano (Niederstadt) 54. Curaçaoguano (Steffens) 54. Kunstdünger (Belohoubek) 75. Zurückgehen der Superphosphate (Colson) 299. Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure (Meyer) 299. 504. Dünger (Morgen) 744. Guano (Chevron) 744.
Nitrification (Schlösing und Müntz) 8. 72. (Davy) 82. (Müller) 363. Bodenkunde (Orth) 46. Thone der Ackererde (Perrey) 234. Stickstoffgehalt des Torfbodens (Ritthausen) 412. P_2O_5 in der Ackererde (Kostitscheff) 600. CO_2 in der Bodenluft (Wollny) 694. Humus (Pitsch) 745. Absorption von Phosphorsäure und Kali (Fiedler) 821. Durchlässigkeit des Bodens (Seelheim 821.
Rieselfeldwirthschaft (Stiemer) 46. Werth N-haltiger Nährstoffe für die Pflanze (Magerstein) 234. Samenprüfung (Lyttkens) 363. Mineralsubstanzen und N in der Zuckerrübe (Pellet) 363. Cultursamen (Nobbe) 363. Schwefel als Mittel gegen Traubenpilz (Moritz) 363. Zusammensetzung der Futterrüben (Janecek) 364. Spüljauchenrieselung (A. Müller) 412. 694. Weinbergdüngung (Wagner und Prinz) 504. Spörgel (Möller-Holst) 745. Düngung mit Kalisalzen (Meyer) 822.
Werthberechnung der Futtermittel (König) 45. Geldwerth des Futters (König) 45. Entbittern der Lupinen (Bering) 47. (Kellner) 590. Futtermittel (Thümmel) 48. (Glaser) 176. Futterwerth der Malzkeime (Kellner) 222. Ausgebrauter Hopfen (Kellner) 504. Einsäuren der Runkelrüben (Kellner) 694.

Thierchemie.

Bestandtheile der Thierkörper.

Häminkrystalle (Högyes) 365. Hämocyamin (Krukenberg) 505. Gallenbestandtheile etc. (Edlefsen) 694. Filtration von Eiweisslösungen (Gottwall) 822.
Zucker im Blut (Beile) 151. Methämoglobin (Marchand) 234. Hämoglobin (Hüfner) 451. Kohlenoxydhämoglobin (Weyl und Anrep) 504. Fibrinogen (Hamersten) 694. Krystallisirtes Hämoglobin (Hüfner) 694. 775. Chemie des Blutes (Hüfner) 823.
Hydrobilirubin (Disqué) 151. Bestimmung des Gallenfarbstoffes (Vossius) 378. Cholsäure (Latschinoff) 823. Zuckerbidung in der Leber (Seegen und Kratschmer) 600.
Glykogen und Milchsäure im Muskelfleisch (Boehm) 745.
Guanidin aus Eiweiss (Lossen) 370. Albuminoide der Krystallinse (Béchamp) 506. Serumalbumin der Muskeln (Demant) 694. CO_2 in den Muskeln (Stintzing) 745. Peptonisation (Danilewski) 745. Niereneiweiss (Gottwall) 823.
Benzoësäureharn (E. Salkowski) 451. Flüchtige Phenole im Harn (Brieger) 451. Kynurensäure (Brieger) 451. Glycerinphosphorsäure (Satnischewsky) 452.
Pankreassecret (Herter) 452.
Eiweiss der Milch (Danilewsky und Radenhausen) 519. Constitution der Milch (Danilewsky und Radenhausen) 519. Milchserum (Vieth) 601.
Vertheilung der Phosphate in Muskeln und Sehnen (Jolly) 38. Lymphcyste (Preusse) 601.
Fledermausexcremente (Giunti) 234.

Thierphysiologie.

Chemismus im Thierkörper (Kochs) 235. Stoffwechsel (Meyer) 370. Eiweissbedarf eines Arbeiters (Bowie) 452. Einfluss der Luft auf den Stoffwechsel (Speck) 519. (Schenk) 235. Eisenstoffwechsel (Hamburger) 601.
Saure Reaction des thierischen Gewebes nach dem Tode (Ekunina) 453. Cu im Organismus (Bizio) 745.
Harnstoffbildung durch Leberreizung (Stolnikow) 235. Hämoglobinkrystalle (Wedl) 745.
Bleiausscheidung durch den Harn (Annuschatt) 38. Alkalescenz des Harns (Görges) 38. Quelle der Hippursäure (Stadelmann) 38. (Löw) 39. Harnausscheidung (Cazeneuve) 73. Harnstoffausscheidung bei Kindern (Schabowna) 370. Ammoniakausscheidung im Harn (Leube) 371. Methylamin im Harn (Schiffer) 602.
Zersetzung der trisulfocarbonsauren Alkalien im Thierkörper (Lewin) 38. Diastase und Ptyalin (Kjeldahl) 73. Ptyalin und Diastase (Defresne) 75. Harnstoffbildung (Salkowski) 86. 453. Darmfäulniss bei Neugeborenen (Senator) 86. Ammoniakausscheidung (Gaehtgens) 86. Peptone Kossel) 151. Hypoxanthin (Drechsel) 236. Zimmtaldehyd bei der Verdauung (Ossikowski) 265. Oxydationen im Thierkörper (Auerbach) 371. Fleischnahrung (Salkowski) 371. Ausscheidung von Hippur- und Benzoësäure im Fieber (Weyl und Anrep) 371. 454. Eiweisszersetzung (Tschirwinski) 371. Eiweissverdauung (Lewin) 371. Entstehung von Hypoxanthin aus Eiweissstoffen (Chittenden) 372.

Fettsäuren im Organismus (Munk) 372. Abwehr (Mencke) 453. Pepton (Schmidt-Mühlheim) 453. Wärmetönung bei der Verdauung (Maly) 520. Verhalten des NH_3 im menschlichen Körper (Coranda) 520. Hypoxanthin aus Eiweiss (Salomon) 520. Urochloralsäure (Bornträger) 520. Peptone als Nahrungsmittel (Roberts) 533. Peptone (Pekelharing) 603. (Albertoni) 604. (Hofmeister) 619. 634. 651. Phenoläther im Organismus (Kossel) 603. Chemie der Galle (Hüfner) 603. Verdauung (Wolberg) 603. Glykokollfütterung (Salkowsky) 603. Verhalten des Phenols im Thierkörper (Engel) 604. Fäulnissproduct des Fötus (Demant) 695. Skatolbildung (Nencki) 695. Oxydation des Benzols durch Ozon und im Thierkörper (Nencki und Giacosa) 695. Aromatische Substanzen im Thierkörper (Baumann) 695. Aetherschwefelsäuren im Organismus (Kochs) 746. Parkreas (Brown und Heron) 746.

Ursache der Giftigkeit des Arsens (Binz u. H. Schulz) 39. Stärkemehl u. spec. Gew. der Kartoffel (Märker) 45. Physiolog. Wirkung des Curarins (Anrep) 86. Gegengifte (Rossbach u. Anrep) 86. Xanthogensäure im Organismus (Lewin) 151. Chloral und die Krampfgifte (Husemann) 151. Nahrungsmittel (Rubner) 151. Ausnutzung der Nahrungsmittel (Fischer) 151. Glycerin im Organismus (Munk) 151. Uebergang der Salicylsäure in die Milch (Pauli) 152. Giftige Wirkungen des Alkohols (Dujardin) 172. Brenzkatechin, Hydrochinon u. Resorcin im Thierkörper (Brieger) 372. Cyan auf den thierischen Organismus (Bunge) 453. Harnstoffabscheidung nach Phosphorvergiftung (Thibaut) 453. Schlaffsucht der Seidenraupen (Cech) 696. Hämoglobin (Tizzoni u. Fileti) 745. Eiweisszersetzung (Gruber) 746.

Thierzucht.

Verdaulichkeit des Heus (Honberger) 46.
Ammoniak und Zucker im Organismus (Adamkiewicz) 236.
Constitution der Gewebe bei Fettmästung (Müntz) 453. Chininharne (Bornträger) 696. Uebergang von Morphin in Harn (Bornträger) 696. Salicylsäure bei der Seidenraupenzucht (Cech) 636.

Conservirung.

Conservirung von Fleisch durch CO (Nietner u. K. Zimmermann) 39. Conservirung von Leichen (Wickersheimer) 47. Conservirungsflüssigkeit (Jacobsen) 454. Aufbewahren von Pflanzenpräparaten (Nessler) 54. Wickersheimer's Conservirungsflüssigkeit (Struve) 454. Resorcin (Andeer) 535. Xanthogensäure zur Fällung der Eiweisskörper (Zöller) 631.

Medicinische Chemie.

Thymolanverwendungen 45. Chemie der Sputa (Bokay) 152. Flaschenbouillon (Uffelmann) 454. Lungengewebe (Satnischewsky) 454. Verh. der Haut gegen Lithiumsalz (Häfer) 696. Dermoidcyste (Sotnitschewsky) 696. Milzbrandbacillen (Szpilman) 696.

Hygieine.

Desinfection (Tuson) 240. Erdproben von einem Gottesacker (Reichardt) 39. Beschädigung der Vegetation durch saure Gase (Schröder) 46. Abzug der Kloakengase (Corbeth) 48. Verunreinigung der Luft durch Arsen (Foster) 152. Reinigung der Abfallwässer (Möller) 176. Flusswässer (Tidy) 280. Fabrikabflüsse (Weigelt) 372. Luft auf organ. Subst. im Wasser (Halcrow u. Frankland) 455. 604. Ofen ohne Rohr (Grehant) 455. Flusswasser (Tidy) 536. Oxydation der organ. Subst. im Wasser (Frankland) 604. Bierschank (Reichardt) 746. Kohlenoxyd (v. Fodor) 746.

Pharmaceutische Chemie.

Valeriansäure (Hager) 75. Alumen ustum (Bernbeck) 86. Arzneimittel (Lockwood) 96. Lösungsvermögen des Glycerins (Farley) 152. Stammpflanzen des Curare (Planchon) 152. Böhmischer Thee (Belohoubek) 152. Linaloëholz (Möller) 152. Strychnosholz (Planchon) 152. Insectenpulver (Dal Sie) 152. Chinarinden (Hesse) 236. Verschiedene Droguen (Hager) 237. Cantharidinsaures Kali (Dietrich) 237. Löslichkeit der Benzine im Weingeist (Hager) 238. Pereirorinde (Hesse) 372. Carobablätter (Hesse) 372. Palembangbenzoë (Saalfeld) 373. Morphinum hydrochloricum (Tausch) 373. Oel von Melaleuca flaviflora (Martin) 415. Eisenalbuminat (Diehl) 746. Nomenclatur der Chinaalkaloide (Kemer) 495.

Druckfehlerberichtigungen.

1879.

Seite 301 Zeile 7 v. u. statt Volumprocent l. Volumpromille.
„ 469 „ 13 v. u. „ Glucosa l. Giacosa.
„ 481 „ 9 v. u. „ 2,3996 l. 3,3996.
„ 517 „ 15 v. o. „ 1899 l. 1869.
„ 520 „ 4 v. u. „ S. l. Sn.
„ 524 „ 27 u. 26 v. u. l. $C_6H_4.Cl.CH_2 - CH_2.Cl.C_6H_5$.
„ 543 „ 19 v. o. lies doppelschwefligsauer.
„ 546 „ 26 v. o. statt Kupferchlorid l. -chlorür.
„ 594 „ 16 u. 17 v. o. statt 10,0 l. 12,3.
„ 603 „ 7 v. o. statt Johns l. Jahns.
„ 610 „ 23 v. o. lies H_3N u. HCl.
„ 643 „ 11 v. u. statt N l. P.
„ 840 Sp. 1 Zeile 2 v. u. statt 797 l. 799.
„ 842 „ 1 „ 11 v. o. lies Giacosa und schalte ein zwischen Z. 7 u. 8.
„ 848 „ 2 „ 10 v. o. lies Jahns statt Johns und schalte ein auf Sp. 1 zwischen Z. 8 u. 9 v. u.
„ 848 „ 2 „ 16—20 v. u. rücke hinauf zwischen Z. 27 u. 28.
„ 850 „ 1 „ 12—23 v. o. rücke hinab bis zwischen Z. 36 u. 37 v. o.
Seite 850 Sp. 1 Zeile 18 v. u. lies α-Methyloxybernsteinsäure.
„ 855 „ 1 „ 24 u. 25 v. o. rücke hinab zwischen Z. 17 u. 18.
„ 916 „ 2 „ 10 v. o. statt 797 l. 799.

1880.

Seite 132 Zeile 20 v. o. statt Benzoyl ... l. Benzenyl.
„ 132 „ 20 v. o. „ C_3 ... l. C_8 ...
„ 278 „ 31 v. o. „ Feine l. Freie.
„ 311 „ 18 v. o. „ Benzylaldehyd l. Benzylcyanid.
„ 319 „ 9, 11 u. 13 v. u. statt D. Arich l. Ditrich
„ 325 „ 17 v. o. statt s. nächste Nummer lies s. S. 292.
„ 325 „ 22 v. u. „ Arnstein l. Aronstein.
„ 340 „ 11 v. o. „ Schmelzpunkt l. Sublimationspunkt.
„ 536 „ 17 v. o. „ der Wärme l. des Wasser.
„ 565 „ 5 u. 26 v. o. statt Loof l. Lvoff.
„ 650 „ 3 v. o. statt Morby l. Morley.
„ 788 „ 10 v. o. „ Sauerstoffverbindung lies Sauerstoffentwickelung.

Die Erklärung der Figurentafeln

findet sich in geordneter Reihenfolge in den Nummern 12, 28 und 49.

JAN 30 1880

No. 1. 7. Januar 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

Chemisches Central-Blatt.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

6 Dritte Folge. XI. Jahrgang.

HARVARD COLLEGE LIBRARY

An die Leser!

Mit dem Jahre 1879 hat das Chemische Centralblatt das fünfzigste Jahr seines Bestehens vollendet. Gegründet am 1. Januar 1830 auf Anregung des Verlegers Leopold Voss, in dessen Besitz es seitdem verblieben ist, diente es in den ersten Jahren seines Bestehens vorwiegend den Interessen der Pharmacie. Sein erster Redacteur (Fechner 1830—34) kündigte als Zweck des Unternehmens an: „Aus der Chemie, Physik, Botanik u. Pharmakognosie alles Dasjenige in Form kurzer Referate in den Spalten des Blattes aufzunehmen, was für den Pharmaceuten von wissenschaftlichem und praktischem Interesse sein kann". Dem Plane gemäss sollte es anfänglich alle vierzehn Tage im Umfange eines Bogens erscheinen, doch schon im September desselben Jahres verwandelte es sich in eine Wochenschrift, was es seitdem auch geblieben ist.

Der hohe Aufschwung, den die wissenschaftliche und praktische Chemie seit den zwanziger und dreissiger Jahren in Deutschland genommen hat und der sich seitdem ohne Unterbrechung in der Erweiterung bestehender und Gründung neuer chemischer Zeitschriften ausgesprochen hat, beeinflusste auch die Entwickelung der Pharmacie in immer steigendem Maasse. Es konnte deshalb nicht ausbleiben, dass sich der Inhalt des Centralblattes unter den folgenden Redactionen (Weinlig 1835—44, Buchheim 1845—47) mehr und mehr mit rein chemischem Stoffe füllte, was denn auch die Veranlassung wurde, dass Knop, der die Redaction von 1848 bis Juni 1862 inne hatte, den Titel des Blattes 1850 in Chemisch-Pharmaceutisches Centralblatt, und bald darauf, 1856, in Chemisches Centralblatt umänderte. So gestaltete es sich zu einem fortlaufenden Repertorium aller wichtigen literarischen Publicationen auf dem „Gebiete der reinen, pharmaceutischen, physiologischen und technischen Chemie".

Der unterzeichnete Redacteur, an den die Herausgabe des Blattes im Juli 1862 übergegangen ist, hat zunächst weder an der Tendenz, noch an der Haltung desselben irgend etwas geändert, sondern es ganz im Sinne der letzten Redaction weiter zu führen gesucht. Dagegen hat er vom Anbeginn seiner redactionellen Thätigkeit „eine Hauptaufgabe dieser Zeitschrift, als eines referirenden Centralorganes, darin erblickt, dass es eine vollständige Uebersicht über alle Erscheinungen aus sämmtlichen Zweigen

der Chemie bieten müsse. Schon der objective Standpunkt, den das Blatt einzunehmen hat, verbietet eine Auswahl, welche ja immer mehr oder weniger nach subjectiven Ermessen erfolgen müsste. Ueberhaupt aber können die hier niedergelegten Referate nur unter Aufrechterhaltung dieses Principes in ihrer Gesammtheit zu einem mehr als temporären Werthe gelangen". (C.-Bl. 1865. 2.).

Dieser Auffassung entsprechend erweiterte sich das Centralblatt 1865 zu einem „Vollständigen Repertorium der Chemie in ihrem ganzen Umfange". In Folge dessen erwiesen sich aber seine räumlichen Grenzen bald als zu eng, ein Mangel, der dadurch noch um so fühlbarer wurde, dass die chemische Literatur seit dem Ende der sechziger Jahre ganz unverhältnissmässig an Ausdehnung gewann. Hierdurch wurde auch die Aenderung der äusseren Form alsbald zu einer Nothwendigkeit. Dieselbe vollzog sich im Jahre 1870 und seitdem erscheint das Centralblatt in seiner gegenwärtigen Gestalt. Es erstattet dem Leser allwöchentlich in einer systematisch und chronologisch geordneten Uebersicht Bericht über die neuesten Erscheinungen auf dem ganzen Gebiete der Chemie, wobei die deutsche und die ausländische Literatur in gleicher Weise Berücksichtigung findet. Grössere Arbeiten, die einen Auszug nicht gestatten, werden, so weit es der Raum ermöglicht, in ausführlicherer Darstellung reproducirt; ausserdem findet man unter der Rubrik „Kleine Mittheilungen" eine Sammlung verschiedenartiger Notizen meist technischen Inhaltes und endlich einen fortlaufenden Bericht über Patente. Jede Nummer ist mit einem vollständigen Inhaltsverzeichnisse, und jeder Jahrgang mit einem Autoren-, einem Sachregister und einem systematisch geordneten Inhaltsverzeichnisse versehen. Dabei möge noch auf die im letzten Jahre bewerkstelligte Beigabe von Figurentafeln hingewiesen werden, durch welche dem Leser sämmtliche neu construirten Apparate in Abbildung vorgeführt werden.

Statistisch sei erwähnt, dass der Jahrgang 1879 2556 Artikel von 1849 Autoren nebst 146 Abbildungen auf 8 Figurentafeln enthält — gegen 531 Artikel von 310 Autoren im Jahre 1862.

In dieser neuen und erweiterten Form wird das Chemische Centralblatt fortfahren zu erscheinen und den Anforderungen seiner Leser auch in Zukunft gerecht zu werden suchen.

Leipzig im Januar 1880.

Dr. Rudolf Arendt.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Joseph Maria Eder, Ueber ein *neues chemisches Photometer mittels Quecksilberoxalat* zur Bestimmung der ultravioletten Strahlen des Tageslichtes, und Beiträge zur *Photochemie des Quecksilberchlorides.* Es wurde von der Beobachtung ausgegangen, dass das Quecksilberchlorid im Sonnenlichte besonders leicht reducirt wird, sobald es mit organischen Substanzen gemengt ist. Diese gemischten Lösungen scheiden im Lichte Quecksilberchlorür theils in reinem, theils in unreinem Zustande aus. Von vielen organischen Substanzen (Oxalsäure, Ameisensäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, Aepfels., Seignettesalz, Rohrzucker, Traubenzucker, Mannit, Tannin, Pyrogallussäure) wurde die Oxalsäure und noch mehr das Ammoniumoxalat, in wässeriger Lösung mit Quecksilberchlorid gemischt, als besonders lichtempfindlich erkannt; das ausgeschiedene Quecksilberchlorür ist rein. — Die gemischten Lösungen von *Quecksilberchlorid u. Oxalsäure* werden am schnellsten im Lichte zersetzt, wenn sie möglichst viel Quecksilberchlorid enthalten

und etwa so viel Oxalsäure, als der Zersetzungsgleichung für den photochemischen Process

$$2\,HgCl_2 + C_2O_4H_2 = Hg_2Cl_2 + 2\,CO_2 + 2\,HCl$$

entspricht. Wird eine grössere Menge Oxalsäure als 1,6 p. c. auf 6,5 p. c. Quecksilberchlorid angewendet, so wird die Lichtwirkung nicht beschleunigt, bei weniger Oxalsäure aber sehr stark verlangsamt. Wird das Gemisch von Oxalsäure und Quecksilberchlorid dem Lichte ausgesetzt, so wird es allmälig erschöpft und gegen das Licht immer weniger empfindlich. Diese Trägheit der Lösung tritt bald ein, lange bevor noch die Hälfte des vorhandenen Quecksilberchlorides verbraucht ist: die Zersetzung im Lichte wird rapid langsamer und bleibt schliesslich fast ganz stehen. Die Quecksilberlösung kann Wochen lang am Lichte stehen, ohne sich zu erschöpfen. Die Ursache der rasch wachsenden Trägheit der Lösung liegt nicht nur in der Abnahme der Concentration des Quecksilberchlorides, sondern hauptsächlich in dem allmäligen Entstehen von freier Salzsäure, welche die Zersetzung ganz zu hemmen vermag. Die Zersetzung von Quecksilberchlorid-Oxalsäure ist zu unregelmässig, die photochemische Zersetzung nimmt bei der längeren Belichtung zu rasch ab, so dass auf die Verwendung des Gemisches zur Photometrie verzichtet wurde.

Quecksilberchloridlösung mit Tetraoxalaten (besonders Natriumtetraoxalat, welches am leichtesten löslich ist) zersetzt sich rascher, regelmässiger und vollkommener am Lichte, als das Gemisch mit Oxalsäure.

Am günstigsten verhält sich aber ein Gemisch *von Quecksilberchlorid mit neutralem Ammoniumoxalat.* Es ist viel lichtempfindlicher (20—100 Mal) als das Gemisch mit Oxalsäure oder Tetraoxalat. Die lichtempfindliche Lösung, mit welcher das Photometer gefüllt wird, besteht aus 2 Vol. einer Lösung von 40 g Ammoniumoxalat in 1 l Wasser, gemischt mit 1 Vol. einer Lösung von 50 g Sublimat in 1 l Wasser. Dieses Gemisch enthält viel überschüssiges Oxalat, wodurch der Reaction ihre Regelmässigkeit so viel als möglich gesichert wird. Die Zersetzung der Lösung im Lichte geht glatt nach der Gleichung

$$2\,HgCl_2 + C_2O_4(NH_4)_2 = Hg_2Cl_2 + 2\,CO_2 + 2\,NH_4Cl$$

vor sich. Nur wenn viel überschüssiges Quecksilberchlorid vorhanden ist, tritt etwas einer flüchtigen organischen Säure, wahrscheinlich Ameisensäure, auf.

Das Gemisch lässt sich im Finstern unzersetzt aufbewahren u. trübt sich bei 6 stünd. Erhitzen auf 100° C. bei Lichtabschluss nur äusserst schwach, während im Sonnenlichte in einem Bruchtheile einer Minute schon bei gewöhnlicher Temperatur eine starke Trübung und kurz darauf ein starker Niederschlag von Quecksilberchlorür entsteht. Vor der Verwendung muss das Gemisch mit Quecksilberchlorür gesättigt werden, was man am besten dadurch erreicht, dass man es so lange dem Lichte aussetzt, bis das sich ausscheidende Quecksilberchlorür eine Trübung bewirkt; dann wird filtrirt. Je verdünnter die Lösungen, desto schwächer die Lichtwirkung. Jedoch tritt diese allmälige Verzögerung der photochemischen Wirkung mit der allmäligen Erschöpfung der Lösung lange nicht so stark ein, wie bei dem Gemische mit Oxalsäure. Sobald $^1/_5$ des in der Lösung enthaltenen Quecksilberchlorides zersetzt sind, muss das Licht auf dieses Gemenge doppelt so lang wirken, als auf das frische Gemenge, um dieselbe Gewichtsmenge Quecksilberchlorür auszuscheiden. Dauert die Zersetzung der Quecksilberlösung im Lichte lang fort und ist nahezu schon alles Quecksilberchlorid der Lösung zu Chlorür reducirt, so beginnt sich das ausgeschiedene Quecksilberchlorür im überschüssigen Ammoniumoxalate unter dem Einflusse des Lichtes zu schwärzen. Das Quecksilberchlorür wird durch Ammoniumoxalat im Lichte partiell zu Metall reducirt. Enthält die Lösung aber etwas Quecksilberchlorid (über 0,1 p. c.), so tritt diese Reduction des Chlorürs zu Metall nicht ein, sondern es wird zuerst das in der Lösung befindliche Chlorid zu Chlorür reducirt. In der Wärme verläuft die photochemische Zersetzung der Quecksilberlösung rascher als in der Kälte. Sie ist bei 50° C. etwa 2 Mal rascher als bei 0° C., und bei 100° C. sogar 20 Mal rascher.

Das in der Wärme ausgeschiedene Quecksilberchlorür ist deutlich krystallisirt und zeigt mikroskopische Tafeln, dem quadratischen Systeme angehörig; in der Kälte bilden sich undeutlich krystallinische Schüppchen.

Um die Angaben des Photometers mit einander vergleichbar zu machen, muss der Einfluss der zunehmenden Verdünnung und wechselnden Temperatur auf die durch den photochemischen Zersetzungsprocess ausgeschiedene Quantität des Quecksilberchlorürs berücksichtigt werden. In der Original-Abhandlung sind deshalb diesbezügliche Tabellen angegeben. Ohne die Correction mittels dieser Tabellen würde das Resultat bei der Ausscheidung eines Grammes pro 100 ccm etwa um 20 p. c. falsch sein, mit der Correction wird die Differenz nur ± 1 p. c. betragen.

Bei der Untersuchung über die Wirksamkeit der einzelnen Spectralfarben auf das Gemisch ergab sich, dass Roth, Gelb und Gelbgrün ganz unwirksam sind, während die Hauptwirkung den ultravioletten Strahlen zuzuschreiben ist. Es wurde gefunden, dass von 100 Thln. eines am Tageslichte ausgeschiedenen Quecksilberchlorür-Niederschlages etwa 90 Thle. durch die Wirkung der ultravioletten Strahlen ausgeschieden wurden und nur 10 Thle. auf die Rechnung des übrigen gesammten sichtbaren Spectrums zu setzen sind.

Bei der photochemischen Zersetzung des Gemisches von Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat im Tageslichte sind also hauptsächlich die ultravioletten Strahlen im Spiele. Das Tageslicht, welches durch das lichtempfindliche Gemisch hindurchgegangen ist, wirkt auf ein derartiges Gemisch nicht mehr ein; die wirksamen Strahlen werden also bei der Zersetzung verschluckt.

Der Apparat, in welchem die Quecksilberlösung zur Photometrie verwendet wird, ist ein lichtdichtes Becherglas, welches mit einem übergreifenden Deckel verschlossen ist, in dessen Mitte sich eine Oeffnung befindet, durch welche das Licht fällt. Als Maass der Lichtintensität wird angegeben, wie viel Milligramme Quecksilberchlorür auf einem Quadrat-Centimeter der dem Lichte dargebotenen horizontalen Oberfläche ausgeschieden werden. (Wien. Anz. 1879. 240—43. Mitte Dec. [16.* Oct.] 1879. Wien.)

W. Alexejeff, Ueber die *moleculare Spannung an der Grenze zweier Flüssigkeiten.* (Ber. Chem. Ges. **12**. 2172. 21. Nov. Russ. phys. chem. Ges.)

H. W. Vogel, Ueber die *Spectren des Wasserstoffes, Quecksilbers und Stickstoffes.* Mit Abbild. (Berl. Monatsber. 1879. 586—604. Juli 1879.)

2. Allgemeine Chemie.

Victor Meyer und **H. Züblin**, Ueber die *Bestimmung der Dichte von Dämpfen, welche bei Glühhitze Porcellan angreifen.* Das Siedegefäss und Rohr des **79**. 495 (vorher 17 u. 210) beschriebenen Apparates besteht aus Platin, ist von einem Porcellanrohre umgeben und wird durch den Perrot'schen Ofen auf Gelbgluth erhitzt. — Versuche mit *Quecksilber* (in Stickgas) ergaben die Dichte 6,89 und 6,76, statt ber. 6,91. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2204—5. 9. Dec. [Nov.] 1879. Zürich.)

H. Sainte-Claire Deville, Ueber die *Zersetzungstemperatur der Dämpfe.* Wenn man es als ein sicheres Anzeichen für die stattgehabte Verbindung zweier *Gase* annehmen darf, dass im Augenblicke ihrer Berührung eine Temperaturerhöhung eintritt, so trifft dies beispielsweise für Chlorwasserstoff und Ammoniak zu, welche beide bei 360° weit von ihrem Condensationspunkte entfernt sind, kann aber für Dämpfe, z. B. von Chloralhydrat und Wasser, nicht mehr gelten, wenn die Beobachtungstemperatur, wie bei den Versuchen von Würtz (**79**. 563), dem Verdichtungspunkte nahe liegt, zumal, wenn die Dämpfe Flüssigkeiten entstammen, die sich nicht nur mit einander mischen, sondern sogar unter beträchtlicher Temperaturentwickelung verbinden. Man mische die gesättigten Dämpfe von Aether und Schwefelkohlenstoff bei 39,44° und man wird das Volumen beträchtlich abnehmen sehen. Die Spannung des Gemenges, welche nach dem Dalton'schen Gesetze 1534 mm sein müsste, beträgt nur 772,49 mm, d. h. etwa halb so viel. Man sieht sogar einen gewissen Theil der Flüssigkeit sich auf der Wand der Manometerröhre condensiren. Schon dies könnte man als Zeichen einer eingetretenen Verbindung nehmen. Ueberdies muss die Temperatur nothwendig steigen, ein Mal wegen der bei der Contraction geleisteten Arbeit der Zusammendrückung, und dann wegen der durch die Condensation frei gewordenen latenten Wärme. Wenn man also das obige Princip für diese Dämpfe gelten lassen will, so würde man zu der Annahme gedrängt, dass sich die Dämpfe des Aethers und des Schwefelkohlenstoffes chemisch mit einander verbinden, eine Annahme, die allen Erfahrungen gegenüber nicht statthaft ist.

Nimmt man endlich an, dass die Salzsäure und das Ammoniak ebenso wenig wie die Dämpfe des Chlorals und des Wassers bei ihrer Mischung Wärme entwickelten, würde man dann mit Würtz schliessen können, dass weder das Chlorammonium noch das Chloralhydrat Dampfzustand annehmen können, ohne sich völlig zu zersetzen? Offenbar nicht. Der Chlorstickstoff, welcher bei seiner Bildung nicht nur keine Wärme entwickelt, sondern eine beträchtliche Menge (38478 cal pro Aeq.) absorbirt, müsste jener Auffassung zufolge nicht als Gas existiren können. Gleichwohl hat der Vf. mit Troost den Körper destillirt, und wenn sie ein Mittel gefunden hätten, den mit Gas gefüllten Ballon zu verschliessen, oder die Einwirkung des ersteren auf Quecksilber zu verhüten, so würden sie sogar die Dampfdichte haben bestimmen können. Das Jodwasserstoffgas entsteht nach Berthelot ohne wahrnehmbare Wärmeentwickelung und -absorption; seine Verbindungswärme ist fast gleich Null. Es müsste demnach nicht über den Siedepunkt des Jodes erhitzt werden können, ohne sich zu zersetzen. Nun aber hat Hautefeuille gezeigt, dass das Gas einer Erhitzung auf 180° völlig widersteht und dass selbst oberhalb dieses Punktes die Zersetzung ein continuirlicher Vorgang ist, so dass die Dissociationsspannung für ein grosses Temperaturintervall (bis 440°) gemessen werden konnte. Dagegen besitzt das Wasser, bei dessen Bildung 34500 cal entwickelt werden, bei 1000° eine merkliche Dissociationsspannung, so dass es bekanntlich dem Vf. gelang, dasselbe bei dieser Temperatur durch geeignete Apparate völlig zu zersetzen.

Es folgt hieraus, dass die Bildungswärme eines zusammengesetzten Körpers in keiner Beziehung zu dessen Zersetzungstemperatur steht. Man verwechselt, was öfter als man glaubt geschieht, die sensible Wärme mit der latenten, die Quantität der Wärme mit der

Temperatur, die Arbeit mit der lebendigen Kraft, mit anderen Worten: die potentielle mit der actuellen Energie. Es ist dies gerade so, als wenn man die latente Wärme des Wassers mit seinem Siedepunkte, die latente Verbindungs- oder Zersetzungswärme mit der Zersetzungstemperatur verwechseln wollte. Der Irrthum macht sich bemerklich, wenn die Verbindungswärme Null oder negativ ist, wie in den beiden citirten Fällen.

Verf. bemerkt schliesslich, dass er seit mehr als 20 Jahren in seinen Vorlesungen sowohl als in seinen Schriften bemüht ist, den Kraftbegriff in der Wissenschaft, z. B. die Begriffe der Affinität und der Atomicität in der Chemie, zu bekämpfen, zum mindesten „absolut willkürliche Hypothesen", wie die der Atome, der Moleküle und der hypothetischen Zustände der Materie aus dem Unterrichte zu entfernen, — Abstractionen, denen man zuletzt immer eine Realität unterzulegen pflegt. Er ist der Ueberzeugung, dass Alles, was nicht klar dargelegt und bewiesen werden kann, zurückzuweisen ist, und dass alles Unnütze der Wissenschaft nur Schaden bringt. Man wandele in der Chemie auf einem gefährlichen Pfade, von welchem sich seit einigen Jahren die grossen Geister, welche die Mechanik der Wärme, die Thermochemie und die moderne Physiologie begründet haben, abwenden. Bevor man in vager Weise von Gasen und Dämpfen, deren Atomen und Molekülen, Verbindungen und Zersetzungen spreche, solle man die Analogien der Gase mit den Flüssigkeiten und festen Körpern studiren und weniger bemüht sein, ihre Constitution — wie man sich etwas kühn ausdrücke — festzustellen, als vielmehr das Gemeinsame ihrer Functionen mit denen anderer Körper, die wir durch unsere Sinne besser wahrnehmen können, aufzufinden. Dies soll der Gegenstand einer nächstfolgenden Mittheilung sein. (C. r. **89**. 803—6. [17.*] Nov. 1879. Paris.)

3. Anorganische Chemie.

A. W. Hofmann, Ueber die *volumetrische Aequivalenz von Sauerstoff und Chlor* als Vorlesungsversuch. Genauere Beschreibung des früher (**79**. 496) kurz angekündigten Versuches. Füllt man eine etwa meterlange Glasröhre, deren offenes Ende mit einem Glashahne versehen ist — Vf. bediente sich des aus seiner „Einleitung" bekannten Apparates zur volumetrischen Analyse des Ammoniaks — über kaltem Wasser mit reinem Chlorgase und giesst alsdann verdünnte Natronlauge (Volumgew. 1,1), in welcher gut gewaschenes Nickelhyperoxyd suspendirt ist, in den trichterförmigen Ansatz über dem geschlossenen Hahne, so fliesst, zumal wenn die Röhre durch aufgespritzten Aether momentan abgekühlt wird, diese Flüssigkeit beim Oeffnen des Hahnes in die Röhre, welche man sich bis zu etwa dem vierten Theile füllen lässt. Nunmehr wird der Hahn geschlossen und die Röhre in ein hohes Wasserbad gestellt, in welchem sie eine viertel bis halbe Stunde der Temperatur des siedenden Wassers ausgesetzt wird. Wenn man nun nach dem Erkalten den Trichteransatz mit Wasser füllt, die Röhre in einem hohen wassergefüllten Cylinder umstülpt und den Hahn öffnet, so tritt die Flüssigkeit unter dem überwiegenden Drucke der Atmosphäre in die Röhre; sobald sich die Flüssigkeit innen und aussen in's Niveau gestellt hat, ist die Röhre bis zur Hälfte, die man zweckmässig durch einen Kautschukring bezeichnet hat, mit Flüssigkeit gefüllt. An die Stelle von 2 Vol. Chlor ist 1 Volum Sauerstoff getreten, den man zur weiteren Prüfung durch Umkehren der Röhre in den Trichteransatz treten lassen kann. Statt des Nickelhyperoxydes kann man auch Kobalthyperoxyd zur Anwendung bringen. Allein nach bei zahlreichen Versuchen gemachten Beobachtungen wirkt die Nickelverbindung schneller und sicherer als das Kobalthyperoxyd. Noch verdient bemerkt zu werden, dass der Versuch um so besser gelingt, je reiner das angewendete Hyperoxyd ist. Daher kommt es auch, dass sich das schon öfters gebrauchte Oxyd, welches man zu dem Ende unter Wasser aufbewahrt, am besten für den Versuch eignet. (Berl. Monatsber. 1879. 673—74. Juli 1879.)

W. Spring, Ueber die *Nichtexistenz der Pentathionsäure*. (Ann. **199**. 97—115. Lüttich. C.-Bl. **79**. 386.)

Victor Meyer, Antwort auf F. Seelheim's Kritik der *Versuche des Vf's, über das Chlor*. Die Einwendungen, welche S. gegen des Vf's. Versuche über die Dichte des Chlors erhoben hat (**79**. 818), weist letzterer als unbegründet zurück, indem er zeigt, dass beim Glühen des Platinchlorürs keine Spur von Platin mit entwichen ist. Uebrigens verhalte sich Jod (in Substanz) ebenso und zur Verflüchtigung von Platin in Chlor gehöre vor allen Dingen Zeit. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2202—4. 9. Dec. [Nov.] 1879. Zürich.)

W. Müller-Erzbach, Ueber das *Leuchten des Phosphors*. Die Mittheilung Jouberts (C. r. **78**. 1853; C.-Bl. **74**. 497), dass das Leuchten des Phosphors auf Oxydation des Dampfes beruhe, ist nicht neu; dasselbe hat Vf. schon 1870 (Pogg. Ann. **141**. 95) gezeigt. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2130. 21. [8.] Nov. 1879.)

Arthur Downes u. **Thomas P. Blunt**, Verhalten der *Oxalsäure u. der oxalsauren Alkalien im Licht*. Als die Vff. eine normale zehnprocentige Lösung von Oxalsäure dem Lichte exponirten, fanden sie, dass dieselbe durch Oxydation vollkommen zersetzt werde, während ein unter ganz gleichen Bedingungen sich befindendes neutrales Kaliumoxalat un-

verändert geblieben. Daraus hatten sie geschlossen, dass die Zersetzung der Oxalsäure durch das Licht von der Oxydation ihres Wasserstoffs herrühre. Eine weitere und eingehendere Untersuchung lehrte jedoch, dass auch die neutralen Alkalisalze der Oxalsäure im Lichte nicht unverändert bleiben. Neutrale Lösungen von oxalsaurem Kali, Natron, Ammoniak und Lithion, die die gleiche Menge Oxalsäure enthielten, wie die zehnprocentige Säurelösung, wurden, nachdem durch Kochen und Abschliessen durch Baumwolle jede organische Beimengung ausgeschlossen war, unter ganz gleichen Bedingungen in Probirgläsern der Wirkung des Lichtes exponirt, während eine gleiche Anzahl von Lösungen in Kästchen eingeschlossen, und dann analysirt wurden. Es zeigte sich dabei, dass die Oxalsäure wie früher im Sonnenlicht ganz oxydirt worden, aber auch die Alkali-Oxalate waren der oxydirenden Wirkung des Sonnenlichtes nicht entgangen, wenn auch die Mengenverhältnisse noch nicht sicher festgestellt sind. Es entsteht nun die interessante Frage, welcher Bestandtheil der Moleküle der Oxalate der Oxydation anheimfalle; denn der Wasserstoff ist, ausgenommen beim Ammoniumsalz, ganz ausser Frage. Auch der Kohlenstoff kann nicht das Object der Oxydation sein, da der Vorgang ähnlich verläuft wie bei der Zersetzung des Jodkaliums durch das Licht. Man hat zwar vielfach ausgesprochen, dass die Zerlegung des Jodkalium von der Einwirkung der Säuren der Atmosphäre bedingt sei, aber die Vff. haben sich durch directe Versuche überzeugt, dass erstens in einem Sprengel'schen Vacuum eine zehnprocentige Lösung im Sonnenlichte ganz farblos bleibt, und dass zweitens die Zerlegung ausnahmslos eintritt in einer bestrahlten Lösung, wenn keine anderen Gase, als Stickstoff und Sauerstoff vorhanden sind. Die Oxydation kann daher hier nur das Alkalimetall betreffen; und ähnlich mögen sich die Oxalate verhalten. Vff. sind jedoch noch mit der Fortsetzung dieser Versuche beschäftigt und erklären sich noch nicht im Besitze genügenden Materials, um definitive Schlüsse zu ziehen. (Proc. of the Roy. Soc. **29**. 219; Naturf. **12**. 454. 29. Nov. 1879.)

E. Demole, *Constitution des Dibromäthylens.* Dasselbe verbindet sich mit trocknem Sauerstoff direct unter Wärmeentwickelung zu Bromacetylbromid (C. **78**. 227). Die vorliegende Untersuchung hat den Zweck, den Platz zu bestimmen, welchen die beiden Bromatome einnehmen, um zu entscheiden, ob die Verbindung symmetrisch $CHB{=}CHBr$ oder unsymmetrisch $CH_2{=}CBr_2$ ist. Es wurden zu diesem Zwecke 28 g Dibromäthylen in 150 g krystallisirbarem Benzol gelöst und allmälig mit 40—50 g Chloraluminium versetzt. Hierbei entweicht HBr, deren Menge nahezu dem ganzen in der Verbindung enthaltenen Brom entspricht. Zuletzt wurde etwas erhitzt. Hierauf befreite man das Gemenge durch Einwirkung von Wasser und Destillation aus dem Wasserbade von dem Chloraluminium und dem Benzol und erhielt zwei aromatische Verbindungen, von denen besonders die eine von Interesse ist. Dieselbe bildet ein farbloses, angenehm riechendes, stark lichtbrechendes, bei 274—276° siedendes Oel, welches bei der Oxydation mit Chromsäure Kohlensäure und *Benzophenon* giebt. Die Zusammensetzung des Oeles ist $C_{14}H_{12}$, und hiernach, sowie nach seinem Verhalten, muss man es als *unsymmetrisches Diphenyläthylen* $CH_2{=}C(C_6H_5)_2$ ansehen, wonach dem Dibromäthylen die Formel $CH_2{=}CBr_2$ zukommt. – Die zweite Verbindung siedet höher und konnte noch nicht genügend gereinigt werden. — Diese Versuchsergebnisse betrachtet Vf. zugleich als geeignet, um die von einigen Chemikern für das Aethylen und das Dibromäthylen angenommenen Formeln $CHg{-}CH{=}$ resp. $CH_2Br{-}CBr{=}$ als unhaltbar erscheinen zu lassen. (C. r. **89**. 905—7. [27*.] Nov. 1879.)

J. Denzel, *Halogenderivate des Aethans und Aethylens.* Im Anschlusse an die letzte Mittheilung von R. Anschütz (**79**. 786) berichtet Verf. als Fortsetzung früherer Versuche (**78**. 753 und **79**. 196) über: *Chlorpentabromäthan*, C_2ClBr_5, *α-Dichlortetrabromäthan*, $CBr_3{-}CBrCl_2$, *Tetrabromäthan*, *Pentabromäthan*, C_2HBr_5, *Hexabromäthan*, C_2Br_6 und *Chlortribromäthylen*, C_2ClBr_3. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2207—8. 19. Dec. 1879.)

J. Zimmermann, Versuche zur *Darstellung eines Dimethylphenylglykokolls oder Phenylbetaïns.* Um ein Betaïn mit aromatischem Reste darzustellen, liess Vf. Monochloressigsäure auf Dimethylanilin einwirken und erhielt weisse Nadeln von *salzsaurem Phenylbetaïn*, $CH_2 < \begin{matrix} N(CH_3.CH_3.C_6H_5) \\ | \\ CO_2 \end{matrix}$ .HCl, welches ein schön röthlichgelbes Platindoppelsalz giebt. Mit Monochloressigsäureäthyläther wurde das entsprechende Phenylbetaïnäthylchlorid erhalten. Aus beiden Verbindungen konnte durch feuchtes Ag_2O Chlor eliminirt und die freie Base (sehr zerfliesslich) dargestellt werden. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2206—7. 9. Dec. [24. Nov.] 1879. Berlin, Univ.-Lab.)

H. Will und **A. Laubenheimer**, Ueber das *Sinalbin, das Glykosid des weissen Senfsamens.* Ueber das Verhalten dieses Körpers hat Will bereits vor längerer Zeit (**70**. 148, 589) berichtet. In der vorliegenden Arbeit wird zunächst die Darstellung beschrieben. Der entölte Samen wird mit 3 Thln. Alkohol von 85 p. c. gekocht und heiss abgepresst. Das sich beim Abkühlen der Lösung ausscheidende rothe Sinalbin wird entweder durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder besser dadurch gereinigt, dass man die mit CS_2 gewaschene Masse in wenig warmem Wasser löst, mit Thierkohle entfärbt, mit starkem Al-

kohol fällt und nochmals aus Alkohol umkrystallisirt. Das reine Sinalbin hat die Zusammensetzung $C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16}$. Aus Alkohol krystallisirt es in kleinen glasglänzenden concentrisch gruppirten Nadeln, welche in reinem Zustande nur sehr schwach gelblich gefärbt sind. In kaltem Weingeist ist es sehr schwer löslich, von siedendem 85 procentigen Alkohol bedarf es etwa 3,3 Thle. zur Lösung. In Wasser löst es sich leicht, fast nicht in kaltem absoluten Alkohol und ist in Aether und Schwefelkohlenstoff unlöslich. Seine Lösungen reagiren neutral. Es schmilzt beim Erwärmen zu einer gelben Flüssigkeit und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter Entwickelung widerlich riechender Dämpfe. Wie die Sinapinverbindungen wird es durch die kleinste Spur eines Alkali's, schon durch Brunnenwasser, intensiv gelb, durch Salpetersäure vorübergehend blutroth gefärbt. Die wässerige Lösung des Sinalbins wird durch Eisenchlorid nicht roth gefärbt, durch Chlorbariumlösung nicht gefällt, giebt aber mit salpetersaurem Silber und mit Quecksilberchlorid weisse Niederschläge. Das Sinalbin reducirt alkalische Kupferlösung unter Abscheidung eines durch beigemengtes Schwefelkupfer missfarbig erscheinenden Niederschlages. Kocht man Sinalbin mit Natronlauge, so entsteht schwefelsaures Natrium und Sulfocyannatrium; die nachher mit Salzsäure übersättigte Flüssigkeit giebt mit Chlorbarium einen Niederschlag von schwefelsaurem Barium und wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt. Wie eine quantitative Bestimmung zeigte, geht hierbei die eine Hälfte des im Sinalbin enthaltenen Schwefels in schwefelsaures Natrium, die andere in Sulfocyannatrium über.

In seinem chemischen Verhalten zeigt das Sinalbin vollkommene Analogie mit dem myronsauren Kalium, dem Glykosid des schwarzen Senfs. Während dieses als nähere Bestandtheile Allylsenföl, saures schwefelsaures Kalium und Traubenzucker enthält, setzt sich jenes aus *Sinalbinsenföl* $C_7H_7O—NS$, *saurem schwefelsauren Sinapin* $(C_{16}H_{24}NO_5)HSO_4$ und Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$ zusammen. Während ferner jener mit Silbernitrat einen Niederschlag giebt, der die Bestandtheile des Senföles und des Silbersulfats $(C_3H_5—NCS + Ag_2SO_4)$ enthält, bildet das Sinalbin unter gleichen Umständen einen Niederschlag, der ein Gemenge der Silberverbindungen des Sinalbinsenföles und Sinapins ist. Behandelt man ihn mit Eisenchlorid, so zeigt sich keine Reaction auf Sulfocyanwasserstoff, wohl aber, wenn man ihn vor der Zersetzung mit Salzsäure auf 100° erhitzt hatte. Löst man ihn in Ammoniak, versetzt die intensiv gelbe Lösung mit Salzsäure, filtrirt und fügt Eisenchlorid hinzu, so erhält man eine intensive Reaction auf Sulfocyanwasserstoff. Die Sulfocyangruppe ist also in dem Silberniederschlag nicht fertig gebildet, sondern entsteht erst beim Erwärmen oder unter dem Einfluss einer starken Base, wie Ammoniak. Behandelt man den in Wasser aufgeschlämmten Silberniederschlag mit Schwefelwasserstoff, so resultirt ein Gemenge von Schwefel und Schwefelsilber, während saures schwefelsaures Sinapin und eine Verbindung von der Zusammensetzung C_8H_7NO in Lösung gehen. Zur Isolirung dieser Körper schüttelt man die vom Schwefelsilber und Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit mit Aether, welcher die Verbindung C_8H_7NO löst, während das saure schwefelsaure Sinapin darin unlöslich ist. Letzteres wird durch Einengen der wässerigen Flüssigkeit in schwach gelblich gefärbten platten Nadeln erhalten. Die Analyse derselben ergab mit der Formel $C_{16}H_{23}NO_5$, $H_2SO_4 + 2H_2O$ übereinstimmende Zahlen.

Der in dem Aether lösliche Körper C_8H_7NO bleibt beim Abdestilliren des Aethers als gelblich gefärbtes Oel zurück, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Man reinigt denselben am besten, indem man in heissem Benzol löst, etwas erkalten lässt und von dem zuerst sich abscheidenden dunkler gefärbten Oel die meist noch schwach gelblich gefärbte Lösung abgiesst, aus der sich bei weiterem Erkalten die Substanz fast völlig abscheidet. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation wurden farblose blätterige Krystalle erhalten, deren Analyse die obige Formel ergab. Diese Verbindung krystallisirt aus Wasser glänzenden Blättchen oder Tafeln, aus der ätherischen Lösung bei langsamer Verdunstung in bis zu 2 cm breiten, gut ausgebildeten Tafeln, die nach **C. Bodewig** dem monosymmetrischen Systeme angehören. Der Schmelzpunkt liegt bei 69°. In Aether und in Alkohol löst er sich sehr leicht. Von Wasser oder Benzol wird er in der Wärme leicht gelöst, ist aber bei gewöhnlicher Temperatur darin schwer löslich. Er ist, wie ein Phenol, eine schwache Säure, löst sich in Alkalien und wird aus der farblosen, nicht zu verdünnten alkalischen Lösung durch Säuren in Oeltröpfchen gefällt, welche bald krystallinisch erstarren. Beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung liefert er einen schönen Silberspiegel. Durch sein Verhalten beim Kochen mit Kalilauge charakterisirt er sich als das Cyanid des Radicales C_7H_7O (Oxybenzyl $C_6H_4<^{CH_2—}_{OH}$?), insofern bei dieser Reaction unter Entwickelung von Ammoniak das Kaliumsalz einer einbasischen Säure $C_8H_8O_3$ entsteht:

$$C_7H_7O—CN + 2H_2O = C_7H_7O—CO_2H + NH_3.$$

Zur Gewinnung der *Säure* kocht man die Lösung der Cyanverbindung in Kalilauge, so lange sich noch Ammoniak entwickelt und übersättigt dann mit Salzsäure, worauf beim Erkalten der Lösung die Säure sich in langen dünnen Prismen ausscheidet, welche meist etwas gefärbt sind. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle erhält man sie völlig farblos. Die Analyse ergab die Formel $C_8H_8O_3$. Sie

krystallisirt aus Wasser in glänzenden langen Prismen oder flachen Nadeln, schmilzt bei 144,5°, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich; durch Eisenchlorid wird ihre Lösung zuerst gelblich, dann gelbbraun und schliesslich schwarz gefärbt. Ca-Salz $(C_8H_7O_3)_2Ca + 4H_2O$, abgeplattete glänzende Prismen, Ba-Salz $(C_8H_7O_3)_2Ba + H_2O$ trikline Prismen, Ag-Salz $C_8H_7AgO_3$ schwer löslicher Niederschlag. Durch trockene Destillation des Ca-Salzes entstand ein nach Kresol riechendes Oel, welches durch Schmelzen mit Natron eine Säure lieferte, die ganz wie Salicylsäure durch Eisenchlorid violett gefärbt wurde. Diese Versuche weisen darauf hin, dass die Säure $C_8H_8O_3$ o—*Oxyphenylessigsäure* $C_6H_4<^{CH_2-CO_2H}_{OH}$ ist. Mit Quecksilberchlorid giebt eine wässerige Sinalbinlösung einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher ein Gemenge eines salzsauren und eines schwefelsauren Doppelsalzes ist:

$$C_{16}H_{23}NO_5, HCl + HgCl_2 \text{ u. } (C_{16}H_{23}NO_5)_2, H_2SO_4 + HgSO_4.$$

Mit Myrosin zusammengebracht spaltet sich das Sinalbin nach

$$\underset{\text{Sinalbin}}{C_{30}H_{44}N_2O_{16}} = \underset{\text{Sinalbinsenföl}}{C_7H_7O-NCS} + \underset{\text{saures schwefels. Sinapin}}{C_{16}H_{23}NO_5} + \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6}$$

Das *Sinalbinsenföl* schmeckt ausserordentlich scharf und zieht auf der Haut Blasen, aber lange nicht so energisch wie das Allylsenföl. (Ann. **199**, 150—64. Ende Oct. Giessen.)

M. Nencki, Die *empirische Formel des Skatols*. Grössere Mengen Skatol wurden nach der **79**. 6 angegebenen Weise dargestellt. Die Analyse ergab C_9H_9N, die der Pikrinsäureverbindung $C_9H_9N.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Man könnte es der Formel nach als Methindol auffassen und der Umstand, dass bei der Fäulniss des Eiweisses neben Phenol auch o- und p-Kresol entstehen, deutet die Homologie an. (Journ. f. pr. Chem. [N. F.] **20**. 466—69. Ende Nov. [Oct.] 1879. Bern.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Th. Schlösing und **A. Müntz**, *Untersuchungen über die Nitrification*. Die Vff. haben gezeigt, dass die natürliche Nitrification eine den Gährungsvorgängen analoge Erscheinung ist; dass aber die Oxydation des Stickstoffes im Allgemeinen nicht durch dieselben organ. Wesen wie die Verwesung, sondern durch einen besonderen Organismus bewirkt wird. Diesen näher kennen zu lernen ist der Zweck der vorliegenden Arbeit. Als die Vff. mit einem stark vergrössernden Mikroskope eine nitrificirbare Erde untersuchten, konnten sie zwar zahlreiche niedere Organismen beobachten, aber selbst in solchen Mitteln, wo die Salpeterbildung sehr lebhaft war, gelang es doch nicht, ein eigenthümliches Wesen bestimmt herauszufinden, dem man die gedachte Wirkung zuschreiben konnte. Man wählte daher zu den Versuchen wässerige Lösungen, in denen, wenn sie geeignet präparirt und gut gelüftet sind, die Nitrification, wie die Vff. gezeigt haben, sehr gut von Statten geht. Sie benutzten entweder geklärte und sterilisirte Abfallwässer oder verdünnte alkalische Lösungen, die mit den nöthigen Mineralbestandtheilen, einem Ammoniaksalze und organischer Substanz versetzt waren. Die Flüssigkeiten waren so klar, dass man mit dem Mikroskope auch keinen einzigen organisirten Körper wahrnehmen konnte. Sie blieben, nachdem sie auf 110° erhitzt waren, eine unbegrenzt lange Zeit völlig unverändert. Brachte man aber eine Spur Erde hinein und gestattete dem Sauerstoffe (geglühte oder filtrirte Luft) genügenden Zutritt — sei es durch Einblasen oder durch Ausgiessen in dünner Schicht auf eine grosse Fläche — so begann nach wenigen Tagen bei geeigneter Temperatur die Nitrification. In diesem Zeitpunkte erblickte man unter dem Mikroskope neben einigen Infusorien zahlreiche längliche, sehr kleine Gebilde, welche eine grosse Aehnlichkeit mit den von Pasteur in den Wässern gefundenen Körperchen hatten, die er *glänzende Körperchen* (corpuscules brillants) nannte und als die Keime der Bacterien ansah. Indem man solche in der Nitrification begriffene Flüssigkeiten zur Aussaat in anderen sterilen Lösungen benutzte, und dabei die nothwendige Vorsicht gebrauchte, um reine Culturen zu erhalten, erhielt man Flüssigkeiten, in denen sich Nitrate bildeten, ohne dass man andere als die genannten Organismen darin auffinden konnte, welche sich ihrerseits für die Aussaat geeignet zeigten. Es erscheint daher ausser Zweifel, dass dieser Organismus die Oxydation des Stickstoffes bewirkt; Vff. betrachten ihn deshalb als das *Salpeterferment (ferment nitrique)*. In verschiedenen Mitteln entwickelt er sich in gleicher Weise, doch wird er in solchen, die reich an organischer Substanz sind, ein wenig grösser, bleibt aber stets sehr klein. Er vermehrt sich langsam, weshalb die Nitrification selbst Anfangs langsam, später schneller verläuft. Er scheint sich durch Sprossung fortzupflanzen; wenigstens sieht man oft zwei aneinanderhängend; er hat dann einige Aehnlichkeit mit dem Essigferment. Es gelang nicht, ihn umzuwandeln, weder durch Aenderung in der Zusammensetzung des Mittels, noch durch vermehrte, verminderte oder ganz unterdrückte Sauerstoffzufuhr. Das Salpeterferment ist nicht so widerstandsfähig, wie einige seiner Ver-

wandten. Eine Temperatur von 100° genügt, um es nach 10 Min. völlig zu tödten; ja es genügt selbst schon eine Temperatur von 90°. Längeren Sauerstoffmangel scheint es nicht vertragen zu können, wenigstens nicht in wässerigen Lösungen. Eintrocknen, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, ist ihm schädlich. Erde, welche in sehr lebhafter Nitrification begriffen ist, kann durch Austrocknen vollständig steril gemacht werden. In Mitteln, welche reich an organischer Substanz sind, sind die grössten Feinde dieses Fermentes die *Mucor*, deren Entwickelung die Salpeterbildung vollkommen verhütet; doch nimmt es seine Function wieder auf, wenn der Pilz abstirbt.

Das Salpeterferment ist sehr verbreitet; die Ackererde ist sein günstigster Boden u. hier übt es auch seine Hauptwirksamkeit aus. Selten findet man eine Erde, welche für seine Aussaat ungeeignet wäre. Die Abfallwässer, überhaupt alle Wässer, welche organische Substanzen enthalten, sind reich daran. Es existirt auch in den fliessenden Wässern, doch nicht immer in grösserer Menge; es scheint sich mit Vorliebe an der Oberfläche fester Körper anzusiedeln und findet sich reichlich im Schlamme. In der Luft scheint es nicht normal vorhanden zu sein, denn die Vff. konnten niemals sterile Flüssigkeiten durch blosse Berührung mit Luft nitrificiren, auch nicht durch Einführung von Staub. Diese Abwesenheit erklärt sich vielleicht durch seinen geringen Widerstand gegen die Austrocknung. (C. r. **89**. 891—94. [24.*] Nov. 1879.)

Berthelot, Beobachtungen über eine Note von Cochin (**79**. 788) *über die Alkoholgährung*. Vf. bemerkt zunächst, dass er die von Cochin citirten Gedanken niemals als positive Resultate gegeben, sondern nur ausgesprochen habe, um die Richtung zu bezeichnen, nach welcher die Versuche von Claude Bernard, die er in einer hinterlassenen Schrift dieses Gelehrten der Pariser Akademie vorgetragen hat (**78**. 752), zielten. Hiernach wendet er sich zu einer Prüfung der Tragweite von Cochin's Versuchen. Derselbe glaubt ein neues Argument zu der Frage nach der wahren Mechanik der Wirkung, welche die Bierhefe auf den Zucker ausübt, beigebracht zu haben, indem er ohne Erfolg ein lösliches Ferment in dem Hefeextract, in welchem sich die Hefe selbst entwickelt hatte, aufsuchte. Was konnte er von einem solchen Versuche erwarten? Das Resultat desselben ist genügend bekannt; denn man lehrt in allen Vorlesungen, dass Hefeextract, welches auf gewöhnliche Weise bereitet ist, d. h. mittels einer Flüssigkeit, in der die Hefe actuell vegetirt hat, keine Alkoholgährung bewirkt. Der Vf. selbst hat dies verificirt, als er das Inversionsferment entdeckte, welches die Hefe ausscheidet. Aus dieser bekannten Thatsache folgt, dass, wenn ein lösliches Alkoholferment existirt — was Vf. nicht behauptet, was aber jedenfalls interessant wäre zu erforschen — man es unter ähnlichen Bedingungen aufsuchen müsste, wie die sind, unter denen die Verdauungsfermente entstehen, welche, wie man weiss, hauptsächlich* unter dem Einflusse der Nahrungsmittel secernirt werden, deren Verdauung jene zu bewirken bestimmt sind. Dies war, wie es scheint, der Gedanke, welchen Cl. Bernard verfolgte, und welchen seine Gegner nicht widerlegt haben, indem sie noch nicht einmal versucht haben, ihn zu verstehen. Um ihn zu bekämpfen, muss man nicht negative Thatsachen, die seit langer Zeit bekannt sind, in die erschöpfte Discussion hineinziehen, sondern wirklich neue Versuche, welche den Mechanismus der Einwirkung der Hefe auf den Zucker zeigen. Diesen Mechanismus muss man jetzt studiren. und es heisst nur Zeit verlieren, wenn man unter Bedingungen experimentirt, von denen man vorher weiss, dass unter ihnen eine Gährung nicht stattfindet. Solche Versuche sind nicht darnach angethan, den Streit zwischen der physiologischen und der chemischen Theorie der Gährung zur Entscheidung zu bringen. Die letztere selbst ist nicht einmal an die nothwendige Existenz eines chemischen Productes von der Natur der Diastasen gebunden. Die Frage ist von viel allgemeinerer philosophischer Natur. In der That: „eine chemische Metamorphose auf einen Lebensact zurückführen heisst nicht dieselbe erklären. Im Gegentheil gehen alle Anstrengungen der physiologischen Chemie dahin, die materiellen Veränderungen zu analysiren, welche sich in den lebenden Wesen vollziehen, und sie auf eine regelmässige Aufeinanderfolge bestimmter chemischer Acte zurückzuführen.“ So lange diese exacte Analyse für die Metamorphose des Zuckers in Alkohol noch nicht realisirt ist, so lange giebt es noch keine wissenschaftliche Erklärung der Gährung und es entspricht dem Geiste der modernen Wissenschaft, den Forschern die mancherlei Hypothesen, die man sich über den Vorgang machen kann, im Gedächtnisse lebendig zu erhalten. (C. r. **89**. 806—8. [17*.] Nov. 1879. Paris.)

J. W. Gunning, Ueber die *Lebensfähigkeit der Spaltpilze bei fehlendem Sauerstoffe*. Gegen den Vf., welcher die Ansicht vertritt, dass die Fäulnissorganismen Sauerstoff bedürfen und die sogen. Anaërobiose für sie nicht existirt (**78**. 799), hat Nencki (**79**. 442) Bedenken geltend gemacht, welche sich in folgende Sätze zusammenfassen lassen: 1. Es giebt anaërobie und aërobie Organismen in einer faulenden Flüssigkeit. Es war denkbar, dass die Tropfen faulender Flüssigkeit, mit denen Gunning die Substanz inficirte, zufälliger Weise nur Spaltpilze letzterer Art enthielten.

2. Die Fäulnissorganismen sind in des Vf's. Versuchen nicht dadurch getödtet worden,

dass sie keinen Sauerstoff enthielten, sondern durch die Anhäufung der flüchtigen Zersetzungsproducte, die wegen des hermetischen Verschlusses nicht entweichen konnten.

3. Nencki's eigene Versuche mit Pankreas in vollständig sauerstofffreien Räumen, wo dessen ungeachtet die Fäulniss in quantitativ bestimmbarem Maasse eintrat, sollen die Unrichtigkeit der Anschauung des Vf's. beweisen.

Letzterer wendet sich zuerst gegen den dritten Einwurf, welchen er dadurch zu entkräften sucht, dass er auf Grund seiner vielen Erfahrungen an die Abwesenheit des Sauerstoffs in den Nencki'schen Apparaten durchaus nicht glaubt. Er zeigt, dass es durch die angewendeten Mittel unmöglich ist, den Sauerstoff so zu entfernen, dass weisses Ferroferrocyanür sich nicht bläut. Demnach erkennt Vf. N.'s Resultate nicht als gegen ihn zeugend an. Der zweite Einwurf ist zwar von mehr Gewicht, aber, wie er glaubt, nicht begründet; denn einige seiner früheren Versuche sind der Art, dass sich keine Spur von Fäulnissproducten zeigt, also auch keine Anhäufung davon stattfinden kann; übrigens verwendete er überhaupt nur Substanzen, welche wenigstens anfänglich ohne Entwickelung von Wasserstoff faulen, während in den meisten Fällen Apparate mit Natronlauge gebraucht wurden, wodurch die Kohlensäure u. flüchtige Säuren absorbirt werden mussten. Trotzdem war eine weitere Aufklärung erwünscht, und es mussten demnach die Versuchsanordnungen so getroffen werden, dass die Abhängigkeit der Fäulniss schlechthin von Sauerstoff klar und unzweideutig zu Tage treten konnte. Derartige Versuche sind im Gange. Bei der einen Reihe ist die Einrichtung der Art, dass die flüchtigen Fäulnissproducte entweichen, ohne dass Sauerstoff eintreten kann; diese ist noch nicht abgeschlossen. Bei der anderen Reihe wurden in geschlossenen Röhren Parallelversuche angestellt, die sich nur in dem Umstande von einander unterschieden, dass die Menge Sauerstoff, die sich mit der fäulnissfähigen Substanz (Gelatinelösung) in Berührung befindet, ungleich gross ist. In der einen Röhre war nämlich die Luft durch Sauerstoff, in der anderen durch Wasserstoff verdrängt, die dritte blieb mit Luft gefüllt. — Uebrigens war Natronlauge zur Absorption der flüchtigen Säuren vorhanden. Vf. erwartete nun, auf seine Ansicht gestützt, dass die Zersetzung mit der Menge des Sauerstoffs zunehmen werde. Dies hat sich in der That ergeben. Die Wasserstoffröhre zeigte nach Beendigung des Versuchs (dessen Einzelnheiten im Originale angegeben sind) eine nur sehr geringe Veränderung, die Luftröhre eine weit grössere, die Sauerstoffröhre aber die am weitesten vorgeschrittene. Dies erkannte man nicht nur aus dem Aussehen, sondern auch aus dem Geruche und der Menge der Zersetzungsproducte. — Das unter 1. angegebene Bedenken N.'s beruht nach des Vf.'s Ansicht auf einem Missverständniss der Pasteur'schen Lehre von der Fäulniss seiten N.'s. Des Letzteren Einwürfe gegen des Vf.'s Versuche kommen also schliesslich darauf hinaus (a. a. O.), dass das Aufhören der Fäulniss die Folge davon sei, dass die Coccenform, welche N. allein als anaërobie Fäulnisserreger anerkennt, in den fauligen Flüssigkeiten, mit denen Vf. die Substanzen inficirte, zufälligerweise nicht vertreten war. Abgesehen von der Unwahrscheinlichkeit dieser Annahme hat N. aber, wie Vf. vermuthet, wohl nicht daran gedacht, dass die Substanzen von ihm in frischem, ungekochtem Zustande angewendet wurden, und somit eigentlich keiner Infection bedurften, im Einklange mit der jetzt herrschenden allgemeinen Annahme, dass die Producte der organischen Natur in ursprünglichem Zustande, sowie auch der Luftstaub, die für die Fäulniss unter allen Umständen nöthigen Organismen oder deren Keime ausnahmslos in genügender Menge enthalten. (J. pr. Ch. **20**. 434—43. Ende Nov. 1879.)

Ueber Lichtwirkung und Chlorophyll-Function in der Pflanze,

von

Pringsheim.

Vf. beabsichtigt in dieser vorläufigen Mittheilung über Resultate zu berichten, welche er mit einer neuen eigenthümlichen Untersuchungsmethode im concentrirten Sonnenlichte gewonnen hat.

Er bedient sich dieser Methode seit einigen Jahren, um über die Beziehungen des Lichtes zur Gasaufnahme der Gewächse und über die Rolle, welche das Chlorophyll hierbei spielt, Erfahrungen zu sammeln. In dem Wirrwarr widersprechender Meinungen und Angaben, welche über den Gegenstand in der Literatur verbreitet sind, erschien es — nach vielfach vergeblichen Bemühungen auf den betretenen Wegen vorwärts zu kommen —

geboten, zur Anwendung von intensivem Lichte zu schreiten. Vf. hoffte so die Vorgänge, welche das Licht in der Pflanze hervorruft, in kurzer Zeit zur Erscheinung zu bringen und in unzweideutiger Weise unmittelbar in der Zelle und direct unter dem Mikroskope beobachten zu können.

In der That leiden die bisherigen Versuche über Lichteinfluss auf die Pflanze an dem wesentlichen Fehler, dass man zu geringe Lichtintensitäten angewandt hat. Dies gilt namentlich von den Versuchen, welche eine verschiedene Wirkung der Spectralfarben auf die Pflanze nachzuweisen bemüht sind. Lässt man Pflanzen im diffusen Tageslichte oder auch in directer Sonne hinter farbigen Schirmen, farbigen Gläsern oder Flüssigkeiten wachsen, so wachsen sie offenbar gegenüber ihren normalen Bedingungen in relativer Dunkelheit, selbst bezüglich derjenigen Farbe, deren Wirkung man untersuchen will. Es entsprechen daher auch die so erlangten Ergebnisse nur den Wirkungen, welche ungenügende Lichtintensitäten in der Pflanze hervorrufen. Dazu kommt noch der Umstand, dass die Function des Chlorophylls an sich schon beiträgt das Resultat zu schwächen. Vf. erwähnt dies, weil bestimmte Vermuthungen über die Function des Chlorophylls, die sich später bewahrheitet haben, die erste Veranlassung gaben, zu diesen Versuchen mit höheren Lichtintensitäten überzugehen.

So lange er nur verhältnissmässig unbedeutende Verstärkungen der Lichtintensität anwandte, erhielt er keine entscheidenden Resultate. Befriedigende Ergebnisse erzielte er endlich, als er es wagte, organische Gebilde, pflanzliche und thierische Zellen und Gewebe in die Ebene eines Sonnenbildes zu bringen, welches er im Focus einer achromatischen Linse von 60 mm Durchmesser entwarf.

Die Befürchtung, die vielleicht zuerst auftaucht, dass die organischen Gebilde unter diesen Verhältnissen durch die Wärmewirkung des Sonnenbildes sofort zerstört werden müssten, ist, wie eine genauere Ueberlegung und der directe Versuch zeigt, eine unbegründete. Unter geeigneten Vorsichtsmaassregeln kann das Object längere Zeit in dem Sonnenbilde ungestört beobachtet werden, wie dies ja annähernd schon die Erscheinungen im sogen. Sonnenmikroskope zeigen. Man kann auf diesem Wege den Einfluss der Strahlung auf ganze Gewebe und auf die einzelne Zelle, ja sogar auf die verschiedenen Formenbestandtheile einer einzelnen Zelle gesondert studiren, und kann bei einiger Aufmerksamkeit die thermischen und die photochemischen Wirkungen der Strahlung sicher und scharf unterscheiden.

Diese Methode der mikroskopischen Photochemie, wie Verf. sie nennen möchte, eignet sich daher vorzüglich zur Untersuchung, ob u. welche photochemischen Wirkungen des Lichtes im Protoplasma und an den geformten Bestandtheilen des Zellenleibes eintreten. Sie ist aber ebenso geeignet, die relativen Grade der Diathermansie des Zelleninhaltes und der Zellenmembranen festzustellen. Auch lassen sich auf diesem Wege die Wirkungen höherer Wärmegrade bequemer zur Anschauung bringen, als mit Hülfe der heizbaren Objecttische. Endlich ist es selbstverständlich, dass sie ebenso wie für Pflanzen, so auch für Thiere und thierische Gewebe anwendbar ist und man vermag zugleich mit derselben bei den niedrigsten Thierklassen, Protozoen und Coelenteraten Wärmeempfindung nachzuweisen und in gewissen Fällen sich auch über das Vorhandensein und den Sitz der Lichtempfindung bei ihnen zu orientiren.

Die hierauf bezüglichen Versuche an Thieren, die Vf. im Verlaufe seiner Untersuchungen angestellt hat, wird er später mittheilen, hier will er vorläufig nur auf denjenigen Theil seiner Untersuchungen näher eingehen, welcher den Einfluss des Lichtes auf die Pflanzenzelle zur Aufgabe hat.

Bringt man ein Chlorophyll führendes Gewebe oder eine einzelne Chlorophyll führende Zelle — ein Moosblatt, ein Farn-Prothallium, eine Chara, eine Conferve, einen Blattschnitt irgend einer beliebigen phanerogamen Wasser- oder Landpflanze etc. — in gewöhnlicher Weise unter das Mikroskop, während man gleichzeitig auf die Ebene des Gesichtsfeldes an die Stelle, wo das Object befindlich ist, mittels eines Heliostaten und einer Linse von beiläufig 60 mm Durchmesser das Bild der Sonne hinwirft, in welchem das Object dann förmlich eingetaucht erscheint, so kann man, je nachdem, in wenigen — 3 bis 6 und mehr — Minuten sehr bedeutende und eingreifende Veränderungen in dem Objecte eintreten sehen.

Die erste vor allem Anderen auffallende und in die Augen springende Erscheinung ist die völlige Zerstörung des Chlorophylls unter den Augen des Beobachters. Die nur wenige Minuten dem concentrirten Sonnenlichte ausgesetzte grüne Pflanzenzelle macht genau den Eindruck, als hätte sie Tage lang in starkem Alkohol gelegen. Der grüne Farbstoff ist verschwunden, die Grundsubstanz des Chlorophylls in ihren Formen meist ganz erhalten und auch in ihrer Beschaffenheit scheinbar wesentlich unverändert. Allein bei den Versuchen im Lichte wird es möglich, die Entfärbung ganz local und nach Willkür auf eine einzelne Zelle, ja selbst auf den Theil einer Zelle zu beschränken; denn die Zerstörung trifft nur die unmittelbar vom Lichte getroffene Stelle; so dass z. B. in einer Zelle ein einzelnes Chlorophyllkorn, eine einzelne Windung eines Spirogyrabandes etc. entfärbt werden, während die nächstliegenden Chlorophyllkörner, die nächst benachbarte Windung in Form und Farbe unberührt bleiben.

Die eintretenden Veränderungen beschränken sich jedoch nicht blos auf die Zerstörung des grünen Farbstoffes, sie ergreifen nach und nach auch die anderen Bestandtheile der Zelle und können je nach der Dauer der Einwirkung des Lichtes bis zur völligen Ertödtung der ganzen Zelle anwachsen u. vorschreiten. So wird bei längerer Dauer die Körnchenbewegung in den Protoplasmafäden und die Circulation des Protoplasma, wie sie vorher bestanden, wie z. B. in den Schläuchen der Nitellen und Charen, in den Blattzellen der Vallisneria, in den Staubfadenhaaren der Tradescantia, in den Brennhaaren von Urtica etc. sistirt; die Protoplasmafäden zerreissen; die normale Anordnung des Zellinhaltes wird gestört; der Cytoblast, wo er bestimmte Stellungen einnimmt, wie in den Spirogyren, wird dislocirt, reisst von den Protoplasmafäden, an denen er hängt, ab; die Hautschicht contrahirt sich, verliert ihre Fähigkeit der Impermeabilität für Farbstoffe; der Turgor der Zelle wird aufgehoben; kurz, die Zelle zeigt alle Erscheinungen einer raschen und irreparablen Zerstörung.

Diese Erscheinungen sind nicht unmittelbare Wirkungen einer durch die Strahlung in der Zelle hervorgerufenen hohen Temperatur. Durch Variation des Versuches mit farbigen Schirmen, indem man die das Sonnenbild entwerfenden Strahlen durch farbige Gläser oder Gefässe mit farbigen Flüssigkeiten durchtreten lässt, kann man, wie Vf. in seiner ausführlichen Darstellung des Gegenstandes nachweisen wird, dies schon in hohem Grade wahrscheinlich machen. Hier erwähnt er nur kurz, dass die Zerstörung des Zelleninhaltes in der geschilderten Weise in allen Farben gelingt. Gleichgültig, ob man das Sonnenbild als ein warmes rothes Sonnenbild hinter einer Lösung von Jod in CS_2 erzeugt, oder als ein grünes hinter einer Lösung von Chlorkupfer oder als ein kaltes blaues Sonnenbild hinter schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak. Das Resultat ist immer das gleiche, vorausgesetzt nur, dass die farbigen Schirme ein Licht von genügend hoher Intensität durchlassen.

Doch ist auch ohne photometrische Messung leicht erkennbar, dass blaues Licht eine stärkere Wirkung ausübt als rothes. Hinter einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff, die so concentrirt ist, dass sie ausser dem Roth bis zur Wellenlänge von 0,00061 mm, für das menschliche Auge selbst im directen Sonnenlichte keinen Theil des Spectrums — namentlich kein Blau — hindurchlässt, wird man auch bei länger andauernder Wirkung des Sonnenbildes die beschriebenen Erscheinungen nicht eintreten sehen, obgleich hier mindestens ca. 80 p. c. der Gesammtwärme des weissen Sonnenbildes zur Wirksamkeit gelangen und obgleich dieses rothe Sonnenbild noch immer eine Helligkeit besitzt, die kein menschliches Auge nur kürzere Zeit ertragen würde, und endlich, obgleich in das Roth dieses Sonnenbildes die beiden ersten starken Absorptionsbänder des Chlorophyllspectrums fallen, dieses Roth also in bedeutender Menge von dem Chlorophyll absorbirt wird.

Dagegen erfolgt immer eine rasche und kräftige Wirkung selbst hinter einer dunklen Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak, welche die ganze schwächer brechbare Hälfte des Sonnenspectrums bis etwa zur Wellenlänge von 0,00051 mm total absorbirt; ebenso z. B. hinter einem Schirme von tief grünem Glase, welches sehr geringe Diathermansie besitzt.

Allein abgesehen von dieser Unabhängigkeit der Wirkung von der grösseren oder geringeren Diathermansie der vorgesetzten Schirme lässt sich der Beweis, dass die Zerstörungen in der Zelle nicht von der Wärmewirkung der Strahlung abhängen, in directester Weise beibringen.

Es gelingt nämlich nachzuweisen, dass das Eintreten sämmtlicher Erscheinungen der Zerstörung der Zelle und ihres Inhaltes im Lichte ganz ausschliesslich von dem Vorhandensein von Sauerstoff in der umgebenden Atmosphäre bedingt ist.

In sauerstofffreien Medien findet die Zerstörung nicht statt.

Stellt man die Versuche in einer sogen. mikroskopischen Gaskammer an, durch welche verschiedene Gase während des Versuches geleitet werden können, so treten die geschilderten Wirkungen nur in atmosphärischer Luft und in sauerstoffhaltigen Medien ein, bleiben aber unter sonst gleichen Bedingungen selbst bei doppelter und dreifacher Dauer des Versuches constant im Wasserstoffe und in sauerstofffreien Medien aus. In beiden Versuchen aber, sowohl wenn atmosphärische Luft die Gaskammer durchstreicht, als wenn Wasserstoff die atmosphärische Luft ersetzt, bleiben die Absorptionen des Chlorophylls unverändert und die Wärmewirkungen des Sonnenbildes mindestens gleich. Verlängert man den Versuch im Wasserstoffe über Gebühr, so kann man allerdings gleichfalls Störungen eintreten sehen, diese unterscheiden sich jedoch schon in ihren ersten Stadien wesentlich von den geschilderten und sind leicht als Wärmewirkungen nachweisbar.

Auch in einem Gemenge von reinem Wasserstoffe und Kohlensäure, welches nach Möglichkeit von Sauerstoff befreit ist, tritt unter diesen Umständen weder in irgend einer Farbe noch selbst im Weiss eine photochemische Lichtwirkung zu Tage. Die grüne Zelle bleibt darin vollkommen grün und in jeder Beziehung ungestört.

Dagegen ist die Entziehung der Kohlensäure ganz ohne Einfluss auf das Eintreten der Wirkung. In sauerstoffhaltiger Luft, welcher mit allen möglichen Mitteln die Kohlensäure vor ihrem Eintritte in die Gaskammer entzogen wird, treten die Entfärbung des Chlorophylls, die Zerstörung und der Tod der Zelle mit gleicher Schnelligkeit ein, wie in Kohlensäure haltigen Medien.

(Schluss folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Zur Entphosphorung des Eisens. 1. Versuche von Thomas. Die ersten Versuche wurden in einem kleinen, mit Kalk und Wasserglas gefütterten, 2,7 k haltenden Bessemerofen ausgeführt, dann eine 200 k fassende Birne verwendet, in welcher die Ausscheidung des Phosphors durch das basische Futter und schwaches Ueberblasen bewirkt wurde. Bei den in folgender Tabelle zusammengestellten 6 ersten Versuchen wurde Middlesborougher, beim 7. Versuche weisses Roheisen verwendet.

Nr.	Futter	Verwendetes Roheisen			Zugesetztes Spiegeleisen	Erhaltener Stahl			
		Si	S	P	k	Si	S	P	C
1	Kalk und Natronwasserglas . .	2,07	0,16	1,08	4,5	0,03	0,03	unter 0,04	0,27
2	Desgl.	1,93	0,15	1,46	2,3	0,05	0,05	0,04	0,1
3	Desgl.	1,93	0,15	1,46	3,2	0,02	0,03	0,04	0,1
4	Desgl.	1,93	0,15	1,46	2,3	0,07	0,05	0,04	0,1
5	Kalk und 10 p. c. Thon . . .	1,93	0,15	1,46	2,3	0,02	0,04	0,04	0,16
6	Kalk und 10 p. c. Wasserglas . .	—	—	—	—	0,02	0,12	0,04	0,10
7	Kalk und 10 p. c. Thon . . .	1,09	0,85	0,88	—	0,07	0,54	0,04	0,49

Die erhaltene Schlacke hatte folgende Zusammensetzung:

Nr.		FeO	Fe_2O_3	MnO	Al_2O_3	CaO	P_2O_5	SiO_2	S	P	Fe
2, 3 u. 4	Ausgeworfene Schlacke	47,17	4,94	2,33	1,12	14,02	6,87	24,00	0,15	2,97	40,10
2, 3 u. 4	Schlacke v. Gussblocke	34,87	22,59	1,40	—	27,48	5,79	8,60	0,12	2,53	42,94
5	Desgleichen	32,42	7,21	0,65	2,20	32,54	6,45	16,85	—	2,81	30,28
6	Desgleichen	34,04	5,83	2,14	3,04	27,93	10,79	15,27	0.73	4,71	30,51

Um den Phosphorgehalt genügend tief herabzubringen, musste im Allgemeinen noch etwa 40 Secunden nach dem Verschwinden der Flamme geblasen werden. Noch besser waren die Resultate, wenn dem Roheisen ein geschmolzenes Gemisch von Kalk und Eisenoxyd zugesetzt wurde; derartige basische Niederschläge erscheinen geradezu nothwendig, um die zu starke Abnutzung des Futters für das sich namentlich die stark gebrannten Magnesiakalkziegel bewährt haben, zu verhüten und die Ausscheidung des Phosphors zu begünstigen. Für je 1 t Cleveland-Roheisen sind mehr als 100 k basischer Zuschläge erforderlich.

2. G. J. Snelus bemerkt, dass er zuerst auf Grund seiner Versuche ausgesprochen habe, die Ausscheidung des Phosphors beim Bessemerprocesse sei wesentlich von der basischen Natur der Schlacke abhängig. Derselbe versuchte bereits im J. 1872 die Bessemerbirne mit einem basischen Futter, namentlich mit gebranntem Kalke oder Dolomit, auszukleiden. Beim ersten Versuche wurden 100 k Roheisen mit 1,5 p. c. Phosphor in gewöhnlicher Weise behandelt; nur war die Birne mit gemahlenem Kalke ausgestampft. Der erblasene Stahl enthielt 0,8 p. c. Kohlenstoff, Spuren von Silicium und Schwefel, und 0,018 p. c. Phosphor, die Schlacke 3,2 p. c. Phosphorsäure. Bei einem Versuche mit 1 t Roheisen, welches viel Mangan und 0,3 p. c. Phosphor enthielt, zeigte das erblasene Metall 0,4 p. c. Kohlenstoff und 0,006 p. c. Phosphor, die Schlacke 36,7 p. c. Eisen, 12,65 Kieselsäure, 28,2 Kalk und 0,519 Phosphor. Die Möglichkeit der Entphosphorung des Eisens in einer Bessemerbirne mit basischem Futter war durch diese Versuche bewiesen.

3. Ueber *Herstellung basischer Ziegel als Ofenfutter* u. deren Vergänglichkeit berichten F. Riley, C. W. Siemens, W. Richards Williamson und J. L. Bell. Es wird u. A. vorgeschlagen, ein neutrales Futter herzustellen, welches weniger angegriffen wird, die gebildete Phosphorsäure und Kieselsäure aber durch passende Zuschläge zu binden. Gilchrist bemerkte, dass die Ziegel mit 10 p. c. Kieselsäure, 4 bis 6 p. c. Thonerde und Eisenoxyd, und etwa 30 p. c. Magnesia bei gleichzeitiger Anwendung reichlicher basischer Zuschläge nicht nennenswerth angegriffen würden, so lange eben nur die Schlacke genügend basisch sei. Portlandcement schmelze als Ofenfutter zu leicht, sei daher nicht brauchbar. Enthält die Schlacke weniger als 20 p. c. Kieselsäure, so soll beim Blasen nicht eher Eisen oxydirt werden, als der Phosphor ausgeschieden ist.

4. Was die Mehrkosten des neuen Verfahrens, gegenüber dem Bessemern mit an Phosphor armem Roheisen, anbetrifft, so setzen sich diese zusammen aus den Kosten für den zugesetzten Kalk:

1 t erfordert 200 k gebrannten Kalk, welche etwa 1,25 Mk. kosten. Die Vertheuerung des Processes durch den 3 bis 3,5 p. c. grösseren Abbrand soll 2 M. für 1 t Stahl, die Mehrkosten für die rasche Abnutzung des Bodens 50 Pf. betragen, so dass die Gesammtkesten des neuen Processes sich auf 3,75 M. für 1 t Stahl belaufen. Dagegen beträgt der Preisunterschied für 1 t Bessemer-Roheisen und phosphorhaltigem grauen Roheisen 12 bis 14 M., oder bei 12 p. c. Abbrand auf 13,6 bis 15,9 M. für 1 t Stahl, so dass sich die durch den neuen Process zu erzielende Ersparniss für 1 t Stahl auf etwa 10 M. berechnen lässt.

5. A. Pourcel beschreibt einen auf den Eisenwerken von Bolckow und Vaughan in Eston ausgeführten Versuch, bei welchem er zugegen war. Die verwendete Bessemerbirne würde 8100 k Hämatiteisen haben aufnehmen können, während von Cleveland-Roheisen nur 5600 bis 6100 k verwendet werden konnten. Das verwendete graue, im Cupolofen geschmolzene Roheisen enthielt: 3,03 Silicium, 3,20 Kohlenstoff, 1,80 Phosphor, 0,03 Schwefel, 0,45 Mangan. Diesem wurden etwa 1220 k eines schwammigen Gemisches von Kalk und Kiesabbränden (blue billy) zugesetzt, welches vorher zusammengefrittet und vorgewärmt war. Dasselbe bestand aus 1,00 Kieselsäure, 60,00 Kalk, 31,89 Eisenoxyd, 6,40 Kohlensäure. Nach dem Aufrichten der Bessemerbirne zeigte sich eine kurze, schwach funkende Flamme, welche das ganze Bessemerspectrum zeigte. Nach 1,5 Minuten kam ein dichter Funkenregen, sämmtliche Linien des Spectrums verschwanden, die Windpressung betrug 120 cm Quecksilber. Nach weiteren 5,5 Minuten trat die Natronlinie auf und 30 Secunden später war das Spectrum vollständig, so dass die erste Periode 7,5 Minuten dauerte. Dieselbe Zeit wurde von der zweiten Periode in Anspruch genommen, welche weder besonders heftiges Kochen, noch starke Auswürfe zeigte. Das Spectrum war nun bis auf die gelbe Linie verschwunden. Die 1,5 Minuten später genommene Probe war noch spröde und krystallinisch; sie enthielt 0,73 p. c. Phosphor. Nachdem wieder etwa 30 Secunden geblasen worden, war die nächste Probe krystallinisch, brüchig und enthielt noch 0,458 p. c. Phosphor, nach weiteren 15 Secunden 0,334 und nach ferneren 15 Secunden 0,21 p. c. Phosphor. Die nach weiteren 10 Secunden genommene Probe war weiss, feinkörnig und enthielt nur noch 0,14 p. c. Phosphor. Die durch diese Probenahmen verursachten Unterbrechungen nahmen 18 Minuten in Anspruch.

Nun wurden 10 p. c. im Cupolofen geschmolzenes Spiegeleisen hinzugefügt, welches 17 p. c. Mangan und 1,163 p. c. Phosphor enthielt. Nach dem Einlassen von kaum ein viertel dieses Zusatzes brach eine lange Flamme mit heftigen Schlackenauswürfen hervor, so dass der ganze Zusatz nur in 3 bis 4 Portionen erfolgen konnte, wobei die meiste Schlacke ausgeworfen wurde. Nach dem Ausgiessen des Metalles in die Giesspfanne kochte es noch 2 bis 3 Minuten, schäumte und stieg heftig in den Formen. Es enthielt nun: 0,223 Phosphor, 0,171 Kohlenstoff, 0,160 Mangan, 0,037 Schwefel, Spur Silicium. Obgleich hier das Ueberblasen noch nicht hinreichend lange ausgeführt war, da die letzte Probe noch 0,14 p. c. Phosphor enthielt, so war der Zusatz von 1,7 p. c. Mangan somit kaum hinreichend, daher beim laufenden Betrieb 2 bis 3 p. c. Manganzusatz erforderlich sein werden, um ein rothbrüchiges Product möglichst zu vermeiden. Die Zunahme des Phosphorgehaltes nach dem Zusatz von Spiegeleisen zeigt, dass, wohl in Folge der massenhaften Kohlenoxydentwickelung, wieder Phosphor aus der Schlacke ins Eisen zurückgegangen ist.

Hierzu giebt P. eine von Richard entworfene graphische Darstellung, welche die Ausscheidung des C, Si und P bei dem neuen Verfahren versinnlichen soll. (Iron. a. Engineering, durch Polyt. J. **234.** 308—17. Ende Nov. 1879.)

Asbestkohle. Eine der interessantesten Specialitäten der Société des spécialités mécaniques réunies ist die nach dem System Rocher angefertigte Asbestkohle. Diese Kohle, deren Agglomeranten der unverbrennbare Asbest bildet, bietet alle Vortheile der gewöhnlichen sogenannten ökonomischen Presskohle, besitzt aber ausserdem andere neue und beachtenswerthe Eigenschaften: 1. Die Briquettes haben nach ihrer Verbrennung fast dieselbe Consistenz, die sie ursprünglich besassen, es bleiben daher niemals Asche, Abfälle oder Rückstände zurück. 2. Da der Asbest eine grosse Menge der während der Verbrennung sich bildenden Kohlensäure absorbirt, wird seine ursprünglich grüne Farbe nach der Combustion roth (rothbraun), was offenbar der Umwandlung von Eisenoxyd zuzuschreiben ist, das in die Zusammensetzung des Asbestes eindringt. 3. Diese chemische Kohle ist die ökonomischeste aller ähnlichen Sorten, da sie ohne Anwendung von Hitze erzeugt wird. Die Waggons der französischen Nordbahn und Staatsbahn werden diesen Winter mit dieser Asbestkohle geheizt werden. (Technologiste; Oe. Ztschr. **27.** 528. 31. Oct.)

Edelmetall-Production und Werthverhältniss zwischen Gold und Silber seit der Entdeckung Amerikas bis zur Gegenwart, von A. Soetbeer. Vf. hat das Resultat langjähriger Forschungen und Sammlungen in dieser Schrift niedergelegt. Gestützt auf die Schätzungen A. v. Humboldt's, William Jacob's, Michel Chevalier's und Danson's, mit Benutzung der Berichte der englischen und amerikanischen Parlaments-Ausschüsse und zahlreicher anderer Quellen kommt Soetbeer zu folgenden Resultaten über die Gesammt-Ausbeute der verschiedenen Länder an Gold und Silber zwischen den Jahren 1493 und 1875:

	Silber	Gold	Zusammen Werth in Millionen
Deutschland	7,904,910 kg	—	1,422,9 Mk.
Oesterreich-Ungarn	7,770,135 „	460,650 kg	2,683,8 „
Verschiedene europ. Länder . .	7,382,000 „	—	1,328,8 „
Russisches Reich	2,428,940 „	1,033,655 „	3,321,1 „
Afrika	—	731,600 „	2,041,2 „
Mexiko	76,205,400 „	265,040 „	14,456,4 „
Neu-Granada	—	1,214,500 „	3,388,5 „
Peru	31,222,000 „	163,550 „	6,076,3 „
Potosi (Bolivien)	37,717,600 „	294,000 „	7,609,4 „
Chili	2,609,000 „	263,000 „	1,205,1 „
Brasilien	—	1,037,050 „	2,893,4 „
Vereinigte Staaten	5,271,500 „	2,026,100 „	6,601,7 „
Australien	—	1,812,000 „	5,055,4 „
Diverses	2,000,000 „	151,000 „	783,0 „
Zusammen	180,511,485 kg	9,453,345 kg	58,857,0 Mk.

Davon Silber 32,492 und Gold 26,375 Millionen Mk.

Gegenüber den 58,857 Millionen Mk., welche hiermit als Gesammtwerth des Bergbau-Ergebnisses in den letzten vier Jahrhunderten ausgewiesen sind, ist wohl die Summe der aus früheren Zeiten ererbten Vorrathes als verhältnissmässig gering anzusehen. Vf. berechnet nun, dass zwischen 1493 und 1520 nur 24 Millionen Mk. Edelmetall gewonnen wurden, während zwischen 1871 und 1875 im Ganzen nur 830 Millionen Mk. Silber und Gold den Tiefen der Erde entrissen wurden. Während der erste Abschnitt der Arbeit sich mit den Productionsmengen der Edelmetalle beschäftigt, führt der zweite Theil in die Kenntniss der Werth-Relationen des Goldes und des Silbers ein. Das Resultat dieser Untersuchungen ist Folgendes:

Perioden	Werthrelationen	Perioden	Werthrelationen	Perioden	Werthrelationen	Perioden	Werthrelation
1501—1520	10,75	1641—1660	15,50	1741—1750	14,93	1811—1820	15,51
1521—1540	11,25	1661—1680	15,00	1751—1760	14,56	1821—1830	15,80
1541—1560	11,30	1681—1700	14,96	1761—1770	14,81	1831—1840	15,75
1561—1580	11,50	1701—1710	15,27	1771—1780	14,64	1841—1850	15,83
1581—1600	11,80	1711—1720	15,15	1781—1790	14,76	1851—1860	15,36
1601—1620	12,25	1721—1730	15,09	1791—1800	15,42	1861—1870	15,48
1621—1640	14,00	1731—1740	15,07	1801—1810	15,61	1871—1875	15,98

Man sieht, dass die Zeit des dreissigjährigen Krieges eine Epoche in diesen Verhältnissen darbietet. Damals schnellte der Werth des Goldes gegen den des Silbers überraschend empor. (Petermann's Mittheil. Ergänz.-Heft Nr. 57. Oesterr. Z. **27**. 401.)

Patente: K. Schrader und O. Dumcke, Königsberg, *Schmelzen von Copal bei Luftabschluss*. Austreibung der Luft aus dem Schmelzapparat. (D. P. 6322, v. 19. Jan. 1879.) — E. A. G. Borg und L. Thiercelin. Apparat *zur mechanischen Verarbeitung des Safrans*. Beseitigung der gelben Fasern durch Walzen und Gebläse. (D. P. 6345, v. 24. Jan. 1879.)

Inhalt: Alexejeff, W., Molecularspannung an der Grenze zweier Flüssigkeiten 4. — Bell, J. L., Basische Ziegel als Ofenfutter 14. — Berthelot, Alkoholgährung (geg. Cochin) 9. — Borg, E. A. G., und L. Thiercelin, Verarb. von Safran 16. — Demole, E., Constit. des Dibromäthylens 6. — Denzel, J., Halogenderiv. des Aethans und Aethylens 6. — Deville, H. Ste.-Cl., Zersetzungstemp. d. Dämpfe 4. — Downes, A., und Th. P. Blunt, Verh. d. Oxals. und d. Oxalate im Lichte 5. — Eder, J. M., Chem. Photometer 2. — Gunning, J. W., Lebensfähigkeit der Spaltpilze bei fehlendem Sauerstoffe 9. — Hofmann, A. W., Volum. Aequivalenz zwischen Sauerstoff und Chlor 5. — Meyer, V., Chem. Natur des Chlors (geg. Seelheim) 5. — Meyer, V., und H. Züblin, Dampfdichtebestimm. in Platingefässen 4. — Müller-Erzbach, W., Leuchten des Phosphors 5. — Nencki, M., Empir. Formel d. Skatols 8. — Pourcel, A., Entphosphorn des Eisens 15. — Pringsheim, Lichtwirk. u. Chlorophyllfunction der Pflanze 9. — Richards, W., Bas. Ziegel als Ofenfutter 14. — Riley, Bas. Ziegel als Ofenfutter 14. — Rocher, Asbestkohle 15. — Schlösing, Th. u. A. Müntz, Nitrification 8. — Schrader, K., u. Dumcke, Schmelzen von Copal 16. — Siemens, C. W., Bas. Ziegel als Ofenfutter 14. — Snelus, G. J., Entphosphorn des Eisens 14. — Soetbeer, A., Edelmetallprod. u. Werthverhältn. v. Gold u. Silber 15. — Spring, W., Nichtexistenz d. Pentathions. 5. — Thomas, Entphosphorn d. Eisens 14. — Vogel, H. W., Spectrum d. Wasserstoffes, Quecks. und Stickstoffes 4. — Will, H., und A. Laubenheimer, Sinalbin 6. — Williamson, Bas. Ziegel als Ofenfutter 14. — Zimmermann, J., Darst. eines Dimethylphenylglykokolls (Phenylbetaïns) 6.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 2. **Chemisches Central-Blatt.** 14. Januar 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

J. W. Brühl, *Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften organischer Körper und ihrer chemischen Constitution.* (Ber. Chem. Ges. **12**. 2135—48. 21. [12.] Novbr. 1879. Aachen.)

Berthelot, Ueber die *Bildungswärme des Ammoniaks.* Die Bildungswärme des Ammoniaks, des Wassers, der Kohlensäure und der Salzsäure sind vielleicht die vier wichtigsten Zahlen in der Thermochemie. Die drei letzteren dürften als hinreichend genau bekannt erachtet werden; für die erstere ist dies jedoch weniger der Fall: bis jetzt liegen hierfür nur zwei Bestimmungen vor, welche sich auf ein indirectes Verfahren gründen und noch nicht controlirt sind. Zuerst Favre und Silbermann und später Thomsen liessen Chlor auf verdünntes Ammoniak wirken und wogen das absorbirte Chlor. Sie nahmen an, dass sich die Reaction auf die ganze Menge des Chlors erstrecke, nach folgender in den Lehrbüchern zu findender Formel, deren Richtigkeit nicht controlirt wurde:

$$4NH_3 \text{ verdünnt} + 3Cl \text{ Gas} = N \text{ Gas} + 3\ (NH_3, HCl) \text{ verdünnt.}$$

F. und S. fanden auf diese Weise Zahlen, welche, auf 14 g Stickstoff bezogen, Folgendes ergaben:

$$N + H_3 = NH_3 \text{ Gas} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +22{,}73$$
$$N + H_3 + \text{Wasser} = NH_3 \text{ gelöst} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +31{,}47.$$

Th. leitete bei einer Wiederholung des Versuches daraus ziemlich abweichende Werthe ab:

$$N + H_3 = NH_3 \text{ Gas} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +26{,}71$$
$$N + H_3 + \text{Wasser} = NH_3 \text{ gelöst} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +35{,}15.$$

Der Unterschied beträgt 4 cal, d. i. fast 20 p. c. Th. suchte die Differenz dadurch zu beseitigen, dass er die Resultate von F. und S. nach seinen für die Bildungswärme der Salzsäure und des Ammoniaks erhaltenen Zahlen umrechnete. Doch sind solche Correctionen immer sehr problematisch, insofern die Zahlen der genannten Autoren ein solidarisches Ganze bilden; die Ursache der Abweichung scheint dem Verf. ganz wo anders zu liegen.

In der That ist er dahin gelangt, die Genauigkeit aller dieser Zahlen in Frage zu stellen. Als er bei seinen Untersuchungen über die Bildungswärme der Sauerstoffsäuren der Halogene die der Hypobromite bestimmte, glaubte er dieselbe zur Bestimmung der Bildungswärme des Harnstoffes benutzen zu können; doch wollte er zuvor die Reaction der Hypobromite auf Ammoniak selbst verificiren, und hierbei beobachtete er ausserordentlich abweichende Wärmeentwickelungen, welche sich mit den für das Ammoniak angenommenen Zahlen nicht in Einklang bringen liessen. Er ging bei den Versuchen von flüssigem reinen Brom aus, von dem er ein bestimmtes Gewicht in verdünntem Natron löste, hierbei die Wärmeentwickelung maass, sogleich verdünntes Ammoniak im Ueberschusse zufügte und wiederum die Wärmeentwickelung bestimmte. Das Gesammtresultat muss der Umwandlung des Broms, des Ammoniaks und des Natrons in Bromnatrium, Wasser und Stickstoff entsprechen:

$$3Br + NH_3 \text{ verdünnt} + 3NaO \text{ verdünnt} = 3NaBr \text{ gelöst} + 3HO + N.$$

Folgendes Resultat wurde als Mittel zweier Versuche erhalten:

3 Br wirkend auf 3 NaO verdünnt	. . . . .	+ 18,0
NH_3 verdünnt, wirkend auf Hypobromit	. . .	+ 88,8
	Summe	+106,8.

Wenn man die obige Reactionsformel zu Grunde legt, so hat man

Anfangszustand	3 Br + 3 H + N + 3 NaO verdünnt
Endzustand	3 NaBr gelöst + 3 HO + N.

Erster Cyclus.		*Zweiter Cyclus.*	
3 (H + Br) + Wasser = 3 HBr verdünnt	+88,5 (B)	N + H_3 + Wasser = NH_3 verd. . . .	x
3 HBr verd. + 3 NaO verd. = 3 NaBr verd. + 3 HO . .	+41,1 (B)	Success. Reactionen des Br auf NaO und des Hypobromits auf Ammoniak	+106,8
	+129,6		

Hieraus berechnet sich x = +22,8 anstatt +35,15 oder +31,5.

Derselbe Versuch, mit Kali und Baryt wiederholt, ergab das gleiche Resultat. Durch Messung des abgeschiedenen Stickstoffes wurde übrigens constatirt, dass sich die Reaction nicht erheblich von der angenommenen Gleichung entfernt. Die Stickstoffmenge betrug etwa $^9/_{10}$ von der berechneten, woraus folgt, dass ein Theil des Broms zu einer secundären Reaction (Bildung von Bromat?) verbraucht worden ist. Hieraus kann sich indess die Differenz zwischen den Zahlen 35,18 und 22,8 nicht erklären.

Vf. hat also im Ganzen 12,35 cal mehr erhalten; aber obgleich sich diese Versuche sehr einfach im Calorimeter wiederholen und bestätigen liessen, so hat sie Vf. doch nicht benutzt, um daraus die Bildungswärme des Ammoniaks abzuleiten, da er noch irgend einen Irrthum, welcher bei einer so wichtigen Frage leicht unterlaufen konnte, fürchtete und übrigens auch mit anderen Arbeiten beschäftigt war.

Neuerlich aber hat er die Untersuchung wieder mit folgenden Resultaten aufgenommen.

Es wurde zunächst versucht, ob das Chlor in der Kälte das verdünnte Ammoniak vollständig und unter Abscheidung einer äquivalenten Menge Stickstoff zersetzt. Der Versuch ist leicht auszuführen, denn man braucht nur ein bekanntes Volum Chlor aus einem mit Schwefelsäure gesperrten Gasometer durch verdünntes Ammoniak zu leiten und den abgeschiedenen Stickstoff zu messen. Zwei Versuche, ausgeführt mit überschüssigem Ammoniak (zur Vermeidung der Bildung von Chlorstickstoff) ergaben:

Chlor . . .	140 ccm	Stickstoff . . .	20,5 ccm	statt 46,7 ccm
Chlor . . .	243 „	Stickstoff . . .	32,0 „	„ 81,0 „

Aus diesen Zahlen ergiebt sich die Unvollständigkeit der Reaction. In der Lösung fand sich Ammoniumhypochlorit, vielleicht enthält sie auch chlorsubstituirte intermediäre Basen zwischen dem Chlorstickstoffe und dem Ammoniak. Sie befindet sich übrigens in einem unbeständigen Zustande und entwickelt fortwährend Stickstoff. Man braucht sie blos aus einem Gefässe in's andere zu giessen oder mit einem Glasstabe umzurühren, um eine reichliche Gasentwickelung zu bewirken. Selbst nach mehreren Tagen dauert letztere noch fort.

Vf. versuchte, den Stickstoff auf ein Mal abzuscheiden, indem er überschüssige Salzs. zusetzte. Die Lösung, welche 32 ccm N gegeben hatte, entwickelte von Neuem 38,6 ccm, also im Ganzen 70,6 statt 81. Das letztere Deficit ist entweder durch eine Auflösung von Stickstoff in der grossen Menge Flüssigkeit, oder durch eine secundäre Reaction des Chlors (Bildung von Chlorat oder Perchlorat) bewirkt.

Wie dem auch sein mag, so ergeben sich aus diesen Versuchen die von den früheren Beobachtern übersehenen Fehlerquellen, und die Einwirkung des Chlors auf Ammoniak kann demnach wenigstens unter den angegebenen Umständen, nicht zur Bestimmung der Bildungswärme des Ammoniaks benutzt werden. Zwar schien die Einwirkung der Hypobromite den Vorzug zu verdienen, indem die Gasentwickelung der theoretischen ziemlich nahe kam, allein auch diese Reaction genügt nicht völlig. Verf. hat deshalb diesen Weg ganz verlassen und einen anderen gewählt, der jedenfalls wegen der Glätte der Resultate keinen Einwurf gestattet, nämlich:

Die *Verbrennung des Ammoniaks.* Diese geht in Sauerstoff mit derselben Leichtigkeit von Statten, wie die des Wasserstoffes. Sie kann sehr gut in der von dem Verf. schon mehrfach benutzten Verbrennungskammer von Glas ausgeführt werden. Die Reaction ist einfach:

$$NH_3 + O_3 = + 3HO.$$

Das Wasser condensirt sich zum grössten Theile in der Verbrennungsröhre, der Rest in

den vorgelegten Kaliröhren. Man bestimmt seine Menge aus der Gewichtszunahme beider Apparate. Hieraus ergiebt sich die Menge des verbrannten Ammoniaks: 27 g Wasser entspr. 17 g Ammoniak. Die Verbrennung muss auf ein Mal bewirkt werden, nicht durch Wiederanzünden, wozu man den Apparat öffnen müsste und Wasserdampf verlöre. Verf. fürchtete bei der Verbrennung eine Complication durch Bildung von Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes; doch traten solche unter den Versuchsbedingungen nicht auf, wenigstens nicht in wägbarer Menge. Wenn die Reaction des condensirten Wassers ja die Gegenwart einer Spur von Säure anzeigte, so betrug deren Menge doch kaum einige Zehntausendstel. Die Verbrennung des Ammoniaks ist übrigens total, denn man fand im condensirten Wasser keine Spur davon, und eine vorgelegte Röhre mit Bimstein und Schwefels. zeigte nie auch nur die geringste Gewichtszunahme. Folgende Resultate wurden bei 12° erhalten:

0,880 g	Wasser	. . . .	+91,1 cal.	bezogen auf 17 g NH_3
0,819	„	. . . .	+90,7 „	„ „
1,004	„	. . . .	+91,7 „	„ „
1,110	„	. . . .	+91,4 „	„ „
1,006	„	. . . .	+91,4 „	„ „
		Mittel	+91,3 cal.	

Hieraus lässt sich leicht die Bildungswärme des Ammoniaks ableiten, ohne dass man dazu eine andere Zahl braucht, als die Bildungswärme des Wassers:

$$H = O + HO \text{ flüssig, entw. . . . . . } +34{,}5.$$

Dies ergiebt:

$$N + H_3 = NH_3 \text{ Gas, entw. . . . } +103{,}50-91{,}3 = +12{,}2.$$

Weiter hat Verf. für die Lösungswärme des Ammoniaks in einer grossen Menge Wasser +8,82 gefunden, daraus folgt:

$$N + H_3 + \text{Wasser} = NH_3 \text{ verdünnt, entw. . . } +21{,}0 \text{ cal.}$$

Der mit Hypobromit erhaltene Werth (+22,8) weicht wenig hiervon ab; er ist aber weniger genau wegen der Complication der Reactionen. Vf. nimmt deshalb die beiden Zahlen +21,0 und 12,2 für die Bildungswärme des gelösten, resp. gasförmigen Ammoniaks an. Der Unterschied zwischen der Zahl 12,2 und dem bisher angenommenen Werthe beträgt +14,5; dies ist der grösste Irrthum, der bisher in der Thermochemie Platz gegriffen hat. (C. r. **89**. 877—83. [24.*] Nov. 1879.)

H. Hammerl, *Specifische Wärme der wässerigen Chlorwasserstoffsäure*. Für die verdünnten Lösungen der HCl hat Marignac die spec. Wärme bereits bestimmt (Ann. Chim. Phys. [4.] **22**. 404); Verf. hat dieselbe Untersuchung für die concentrirten unternommen. Die Methode ist die von Berthelot (Essai de Mécanique chim. etc. **1**. 275). Um jeden Gasverlust zu vermeiden, musste man bei Temperaturen zwischen —12 bis +12° arbeiten (durch Erwärmen); besonders ist jede Condensation von Wasserdampf auf den Wänden der Platinflasche vor dem Eintauchen zu vermeiden. Für weniger conc. Lösungen ist dieses Verfahren wegen des Gefrierens der Flüssigkeit unanwendbar; man arbeitet dann zwischen +12 und +30° (durch Abkühlen). Endlich für Lösungen von mittlerer Concentration konnte man zugleich beide Methoden anwenden, und wie die folgende Tabelle zeigt, stimmen die Resultate gut überein, wenn man die Aenderung der spec. Wärme mit der Temperatur in Rechnung zieht. Folgendes sind die Resultate:

HCl enth. in 100 g Lösung	Aequival. H_2O_2 für 1 Aeq. HCl	Aequival. HCl + n H_2O_2	Spec. Wärm. durch Erwärmen	Spec. Wärm. durch Abkühlen	Wasserwerth für 1 ccm Lös.	C Molecularwärme	C′ Molecularwärme d. Wassers (n H_2O_2)	Differenz C′—C
32,37	4,23	112,2	0,6270	—	0,727	70,7	76,2	5,5
28,18	5,20	130,2	0,6602	—	0,752	85,95	93,7	7,75
25,37	5,96	143,8	0,6797	—	0,765	97,75	107,35	9,6
23,82	6,49	153,3	0,6868	0,6895	0,769	105,45	116,8	11,35
18,30	9,05	199,4	0,7436	0,7502	0,814	148,95	162,95	14,0
12,50	14,19	291,9	0,8076	0,8132	0,860	236,6	255,5	18,9
6,53	29,02	558,8	—	0,8983	0,925	501,95	522,35	20,4
4,8	47,67	894,5	—	0,9310	0,950	832,8	858,1	25,3

Marignac hat die Molecularwärme für die verdünnten Lösungen berechnet und eine Formel gegeben, durch welche man die Molecularwärme findet, wenn man die Anzahl *n* der Aequivalente H_2O_2 kennt, welche in der Lösung enthalten sind:

$$C = 18n - 28{,}39 + \frac{140}{n} - \frac{268}{n^2}$$

für concentrirte Lösungen ist diese Formel nicht mehr anwendbar. Verf. giebt dafür die folgende:

$$C = 18n - 28{,}39 + \frac{151{,}3}{n} - \frac{242{,}1}{n^2}.$$

Diese gilt zugleich für verdünnte und concentrirte Lösungen. (C. r. **89.** 902—3. [24.*] Nov. 1879.)

W. Alexejeff, *Wärmeerscheinungen beim Auflösen gesättigter Alkohole in Wasser u. umgekehrt.* Beim Lösen von Isobutylalkohol und Gährungsamylalkohol in Wasser wird Wärme frei, im umgekehrten Falle Wärme gebunden. Setzt man zu Propylalkohol nach und nach Wasser, so wird erst Wärme gebunden, später frei; wird umgekehrt der Alkohol in Wasser gelöst, so wird stets Wärme frei. (Ber. Chem. Ges. **12.** 2072—73. 21. Novbr. 1879. Russ. phys.-chem. Ges.)

3. Anorganische Chemie.

J. P. Cooke, *Bemerkung über das Atomgewicht des Antimons* in Bezug auf eine gegen ihn gerichtete Bemerkung von Kessler 1879. 483. (Ber. Chem. Ges. **12.** 2123—24. 21. Nov. [25. Oct.] 1879. Cambridge, Harvard Coll.)

Albert R. Leeds, Ueber die *Reduction der Kohlensäure durch Phosphor* bei gewöhnlicher Temperatur. Das vor Kurzem (**79.** 804) hierüber Gesagte ist irrthümlich. (Ber. Chem. Ges. **12.** 2131. 21. Nov. [30. Oct.] 1879. Hoboken, U. S.)

W. Müller-Erzbach, Ueber die *Reduction der Metalloxyde durch Wasserstoff.* Dass die Verschiedenheit der Reductionstemperatur von der physikalischen Beschaffenheit der Oxyde abhängt, ist zuerst nicht von A. Wright und Luff (**78.** 241), sondern vom Verf. (Pogg. Ann. **136.** 51) gezeigt. (Ber. Chem. Ges. **12.** 2130. 21. [8.] Nov. 1879.)

J. Schönach, Ueber die *Löslichkeit von Gemischen aus Chlornatrium und Chlorkalium.* Der Vf. untersucht die Löslichkeitsverhältnisse eines Salzgemisches aus NaCl und KCl und zwar in Ergänzung der bisherigen Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0° und 100° C. Die Löslichkeitsbestimmungen werden nach der gewöhnlichen Methode durch Wägung der Lösung und des geglühten Rückstandes unter Beobachtung aller erforderlichen Vorsichtsmaassregeln ausgeführt. Er findet die Löslichkeit des Gemisches darstellbar durch eine gerade Linie von der Gleichung

$$L = 39{,}7468 + 0{,}23654\, t,$$

worin L die Gewichtstheile an gelöstem wasserfreien (NaK)Cl auf 100 Thle. Wasser und t die Temperatur bezeichnen. Das Gemisch wird ferner mittels Silbertitre auf seinen Chlorgehalt geprüft und aus diesem die vorhandenen Mengen an NaCl und KCl berechnet. Aus den sich hierbei ergebenden Werthen werden die Interpolationsgleichungen abgeleitet, für KCl:

$$K = 11{,}7736 + 0{,}15132\, t + 0{,}00115934\, t^2,$$

für NaCl:

$$N = 27{,}9732 + 0{,}08522\, t - 0{,}00115934\, t^2,$$

worin K und N die Anzahl Gewichtstheile KCl und NaCl bezeichnen, die in L Gewichtstheilen des Gemisches bei der Temperatur t enthalten sind. Hierbei zeigt sich, dass beide Salze in der gemeinsamen Lösung eine Verminderung ihrer Löslichkeit erfahren, und zwar das leichter lösliche KCl in einem höheren Grade als das schwerer lösliche NaCl. Gleichzeitig findet ein Deplaciren und Ersetzen des einen Salzes durch das andere statt im Sinne der von C. v. Hauer aufgestellten Regel. Diese Vorgänge werden graphisch mittels Curven veranschaulicht. (Wien. Anz. 1879. 236. Mitte Dec. [16.* Oct.] 1879. Innsbruck.)

A. Potilitzin, Ueber die *Einwirkung von trockenem Wasserstoff auf wasserfreie Haloidsalze* etc. Brom- und Chlorblei, Brom- und Jodcadmium werden in der Hitze im Wasserstoffstrome leicht unter Entwickelung von Hydrosäuren reducirt. Der Versuch kann als *Vorlesungsversuch* dienen. (Ber. Chem. Ges. **12.** 2170—72. 21. Nov. 1879. Russ. phys.-chem. Ges.)

W. Spring, Ueber einige *neue basische Quecksilbersulfidsalze.* Trithiobasisches Quecksilbersulfat, $S<{HgSHg \atop HgSHg}>SO_4$, dithiobasisches Hg-Sulfat, $S<{HgSO_4Hg \atop HgS\ \ Hg}>SO_4$, monothiobasisches Hg-Sulfat, $S<{HgSO_4Hg \atop HgSO_4Hg}>SO_4$. Hiermit stellt Vf. andere bekannte Quecksilbersalze zusammen, welche er formulirt. (Ann. **199.** 116—26. Oct. Lüttich.)

R. Schneider, Ueber das *Verhalten des arsenhaltigen Wismuths gegen Salpetersäure und über die Darstellung arsenfreien basisch-salpetersauren Wismuthoxydes.* (Journ. f. pr. Chem. **20.** 418—34. Nov. [Juni.] 1879. Berlin.)

4. Organische Chemie.

Carl Schorlemmer, *Ueber die normalen Paraffine.* III. Abhandlg. (vgl. **77**. 658.) Die isomeren Monochloride, welche man aus den normalen Paraffinen des Steinöls erhält, geben durch Abspaltung von Chlorwasserstoff ein Gemisch von Olefinen, von denen ein Theil sich leicht mit Salzsäure in der Kälte verbindet, während der andere, auch bei mehrwöchentlicher Berührung mit der Säure, ganz unverändert bleibt und sich erst beim Erhitzen damit vereinigt (**73**. 226.). Die Chloride, welche sich in der Kälte bilden, sieden unter Zersetzung und bei niedrigerer Temperatur, als die anderen, welche ganz unverändert destilliren und, wie MORGAN gezeigt hat, die allgemeine Formel $CH_3—CHCl—C_nH_{2n+1}$ haben (Ann. **177**, 304). Sie leiten sich folglich von den Olefinen ab, deren Constitution durch die Formel $CH_2{=}CH—C_nH_{2n+1}$ oder $CH_2{=}CHR$ ausgedrückt wird, und welche, wie auch LE BEL (**78**. 18) gefunden hat, sich nur beim Erhitzen mit Salzsäure verbinden. Die Constitution der aus dem Steinöle erhaltenen Olefine, welche sich schon in der Kälte mit der Säure vereinigen, ist noch unbekannt. Verfasser hat schon früher darüber bemerkt, dass sie vielleicht nicht von normalen Paraffinen abstammen, und die Richtigkeit dieser Ansicht scheint eine Bestätigung zu finden durch LE BEL's Beobachtung, dass die Eigenschaft, sich mit kalter Salzsäure zu verbinden, den Olefinen von den allgemeinen Formeln $CH_2 = CRR'$ und $CHR = CRR'$ zukommt. Zugleich machte er aber auch darauf aufmerksam, dass man die Bildung der isomeren Olefine erklären könne, ohne die Annahme zu machen, dass die aus Steinöl erhaltenen Paraffine ein Gemisch von isomeren Kohlenwasserstoffen seien, dass man aber zur Entscheidung dieser Frage mit einem absolut reinen Paraffin arbeiten müsse (**75**, 115).

Zu diesem Zwecke wählte er aus naheliegenden Gründen das normale Hexan aus Mannit, welches möglicherweise die folgenden Monochloride liefern konnte: 1. $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2Cl$; 2. $CH_3—CH_2-CH_2—CH_2-CHCl-CH_3$; 3. $CH_3—CH_2—CH_2-CHCl-CH_2—CH_3$. Die Bildung des ersten und zweiten hat er schon früher bestimmt nachgewiesen. Um die des dritten festzustellen, konnte man wie folgt verfahren. Durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung verwandelt man die Chloride in Hexylene, von welchen die folgenden sich unter diesen Umständen bilden sollten:

Butyläthylen	$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH = CH_2$;
Methylpropyläthylen	$CH_3—CH_2—CH_2—CH = CH—CH_3$;
Diäthyläthylen	$CH_3—CH_2—CH = CH—CH_2—CH_3$.

Von diesen verbindet sich das erste, wie MORGAN fand, nicht mit Salzsäure in der Kälte und nach LE BEL und WASSERMANN kommt dieselbe Eigenschaft dem Hexylen zu, welches sie nach ERLENMEYER und WANKLYN's Methode aus Mannit erhielten, das aber nicht, wie sie annehmen, Butyläthylen, sondern, wie O. HECHT (**78**, 580) seitdem gefunden hat, Methylpropyläthylen ist. Wenn daher normales Hexan ein in der Kälte mit Salzsäure verbindbares Hexylen liefert, so könnte dieses nur Diäthyläthylen sein, dessen Identität durch Ueberführung in Aethylpropylcarbinol leicht festzustellen wäre.

Dieses war der Gedankengang, welcher den Verfasser bei seiner Arbeit leitete: die Ergebnisse, welche er erhielt, sind jedoch ganz anders, als erwartet wurde.

Um reines Hexan darzustellen, wurde Mannit mit einem Ueberschusse von rauchender Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von amorphem Phosphor destillirt. Man erhält so leicht eine gute Ausbeute von secundärem Hexyljodid; Vf. reducirte dasselbe und trennte das Hexan von dem zugleich gebildeten Hexylen und Dodekan auf die früher beschriebene Weise (Ann. **161**. 275). Der reine Kohlenwasserstoff wurde dann gechlort und das Gemisch der Monochloride, welches zwischen 121 und 134° siedete, mit alkoholischer Kalilösung auf 100° erhitzt. Die Zersetzung ging ziemlich rasch und vollständig vor sich, und das Product bestand hauptsächlich aus Hexylen; ausserdem war auch ein Gemisch von Aethylhexyläthern entstanden.

Das Hexylen wurde mit einem Ueberschusse von rauchender Salzsäure mehrere Wochen in einer gut verschlossenen Flasche an einem dunkeln Ort stehen gelassen und dann die obere Schichte, nachdem sie gewaschen und getrocknet war, destillirt. Verf. erwartete natürlich, dass zuerst eine reichliche Menge von Hexylen übergehen würde; aber zu seiner grossen Ueberraschung siedete das ganze Product *ganz constant und ohne die geringste Zersetzung* bei 124 bis 125°, während das Chlorid, welches MORGAN durch Einwirkung von kalter Salzsäure auf das Hexylen aus Steinöl erhielt, bei 116 bis 118° unter Abgabe von Salzsäure kochte. Um die Constitution des Chlorids zu ermitteln, wurde es mit wasserfreiem Bleizucker und Eisessig auf 125° erhitzt, wobei die Zersetzung ziemlich rasch vor sich ging und sich neben Hexylazetat das von CARIUS entdeckte Bleiacetochlorid $Pb(C_2H_3O_2)Cl$ bildete. Der Essigäther wurde, nachdem er durch Wasser abgeschieden war, ohne ihn weiter zu reinigen, mit concentrirter Kalilauge verseift. Das Product bestand aus wenig Hexylen und einem Hexylalkohol, welcher, nachdem er über geglühter Potasche getrocknet

worden war, zwischen 130 und 140° siedete. Durch fractionirte Destillation und wiederholtes Trocknen über Potasche wurde nur erreicht, dass die grössere Menge zwischen 130 und 135° und eine etwas kleinere zwischen 135 und 140° destillirte.

Da, trotzdem das Chlorid so ganz constant siedete, es doch eine nicht einheitliche Verbindung sein konnte, so erschien es nicht gerade unwahrscheinlich, dass die alkoholische Flüssigkeit ein Gemenge von Propyläthylcarbinol und Butylmethylcarbinol sei. Um dieses zu ermitteln, unterwarf Verf. den niedriger sowohl als den höher siedenden Antheil einer fractionirten Oxydation, indem er erwartete, dass von den zwei Ketonen, welche sich möglicherweise bildeten, das eine leichter oxydirbar sei, als das andere. Es wurde daher nur so viel der Chromsäurelösung genommen, dass sich nur geringe Mengen fetter Säuren bilden konnten, und diese wurden wieder fractionirt getrennt. Wie früher, so konnte man auch diesesmal die Bildung von Essigsäure und Buttersäure qualitativ und quantitativ sehr leicht nachweisen, dagegen nicht die von Propionsäure, welche, wenn sie sich überhaupt gebildet hatte, nur in sehr geringer Menge vorhanden war.

Wie schon erwähnt, erhält man bei der Darstellung des Hexylens auch ein Gemisch von Aethylhexyläthern, welche sich nicht durch fractionirte Destillation trennen lassen. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoff zerlegte Vf. sie in Aethyljodid und eine Flüssigkeit, welche zwischen 168 und 178° oder den Siedepunkten des secundären und primären Hexyljodids destillirte.

Soweit bestätigen die Ergebnisse dieser Untersuchung nur das, was Verf. schon vor sieben Jahren gefunden hat, nämlich dass bei Einwirkung von Chlor auf normales Hexan aus Mannit sich neben dem primären Chlorid auch, und zwar in grösserer Menge, das secundäre $C_4H_9 . CHCl . CH_3$ bildet. Jedenfalls ist es aber sehr merkwürdig, dass das daraus erhaltene Hexylen sich so leicht in der Kälte mit Salzsäure verbindet, während das in ganz analoger Weise aus Steinöl dargestellte Hexylen nur beim Erhitzen unter Druck mit der Säure vereinigt werden kann und dennoch die so erhaltenen Chloride dieselbe Constitution haben. Ueber diesen Punkt, sowie über die Frage, welches die Constitution der aus Steinöl erhaltenen Olefine sei, die sich so leicht mit Salzsäure zu unbeständigen Chloriden vereinigen, können natürlich nur weitere Versuche Aufschluss geben.

Ferner ist es auffallend, dass die normalen Paraffine des Steinöls stets ein höheres specifisches Gewicht haben, als die aus anderen Quellen erhaltenen. Verf. fand indessen dass, wenn man die ersteren durch Erhitzen mit Salpetersäure theilweise oxydirt (Ann. **147**. 214.), das des nicht angegriffenen Theils sich vermindert und schliesslich constant wird. So fand er das specifische Gewicht des Hexans aus Steinöl, des Dipropyls und des Kohlenwasserstoffs aus Mannit bei 17° gleich 0,6630 (Ann. **161**. 275.) Dieses deutet jedenfalls darauf hin, dass die aus dem Steinöle erhaltenen normalen Paraffine keine einheitlichen Verbindungen sind, und es erscheint sogar nicht unwahrscheinlich, dass dieses Naturproduct, nachdem es von den Kohlenwasserstoffen anderer Reihen, welche darin vorkommen, befreit ist, ein unentwirrbares Gemisch von isomeren und homologen Paraffinen ist, was indessen nicht den auffallenden Unterschied zwischen dem Verhalten normaler Olefine gegen Salzsäure erklärt. Eine weitere Untersuchung dieses Gegenstandes ist in Angriff genommen. Dazu soll das von Thorpe im Harzsafte von Pinus Sabiniana (**79**. 402. 565. 787.) entdeckte normale Hexan dienen (Ann. **199**. 139—44. Ende Oct. (Juli) 1879. The Owens Coll.)

Peter Griess, Ueber die *Einwirkung von Jodmethyl auf Asparagin.* Wenn man das Asparagin nach Kolbe's Vorgang als die Aminsäure der Amidobernsteinsäure, $C_2H_3.NH_2 < {COOH \atop CO.NH_2}$, auffasst, so könnte erwartet werden, dass es, analog den Amidosäuren, drei Methylgruppen an Stelle von 3H aufzunehmen im Stande ist. Dies hat der Versuch indess nicht bestätigt. Verf. erhielt durch Einwirkung von Methylalkohol und Jodmethyl auf die alkalische Lösung des Asparagins *Jodtetramethylammonium*, und eine *neue Säure*, $C_4H_5NO_3$ (weisse vierseitige Blättchen, in kaltem Wasser schwer, in siedendem Wasser ziemlich leicht löslich, weniger leicht in heissem Alkohol, in Aether unlöslich, Geschmack stark sauer), welche wohl nach

$$C_4H_8N_2O_3 + 4CH_3J = C_4H_5NO_3 + (CH_3)_4NJ + 3HJ$$

entsteht. Die rationelle Formel (I), verglichen mit der der Asparaginsäure ist:

$$\text{I. } C_2H_3NH{<}{CO \atop COOH} \qquad \text{II. } C_2H_3.NH_2{<}{COOH \atop COOH}$$

Hiernach besteht zwischen beiden ein ähnlicher Unterschied wie zwischen Lactimid (III.) und Alanin (IV.):

$$\text{III. } CO{=}C_2H_4.NH. \qquad \text{IV. } CO.OH{-}C_2H_4.NH_2.$$

Ba-Salz mit $6H_2O$, krystall.; neutrales und basisches Ag-Salz. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2117 - 19. 24. [10.] Nov. 1879.)

R. S. Dale und **C. Schorlemmer**, Ueber *Kork- und Azelaïnsäure.* (Ann. **199**. 144 bis 150. C.-Bl. **79**. 723.)

N. Menschutkin, Ueber den Einfluss der *Isomerie unter den einbasischen gesättigten*

Säuren auf die Esterbildung. (Ber. Chem. Ges. **12.** 2168—71. 21. Nov. [16.* Oct.] 1879. Russ. phys.-chem. Ges.)

J. Tscherniak, Ueber die *freiwillige Zersetzung des Dichloräthylamins.* Köhler, Notiz (**79.** 739) veranlasst den Vf. zur Mittheilung von Beobachtungen, aus denen folgt, dass sich vollkommen reines Dichloräthylamin beliebig lange unverändert aufbewahren lässt. (Ber. Chem. Ges. **12**, 2129—30. 21. [2.] Nov. 1879. Paris.)

H. Weidel und **J. Herzig,** Studien über *Verbindungen aus dem animalischen Theer.* III. Abhandl. *Lutidin.* Die Vff. erhielten durch Oxydation der zwischen 150—170° siedenden Basen des Knochentheeres, welche die Zusammensetzung des Lutidins (C_7H_9N) besitzen, zwei wohl charakterisirte stickstoffhaltige, isomere, zweibasische Säuren von der Formel $C_7H_5NO_4$. Die eine dieser Säuren, welche *Isocinchomeronsäure* genannt wurde, schmilzt bei 237,5, ist in Wasser kaum löslich, während die andere, mit dem Namen *Lutidinsäure* bezeichnete Verbindung in Wasser leicht löslich ist und bei 219° schmilzt. Letztere Säure giebt mit Eisenoxydulsalzen eine blutrothe Färbung, während die Isocinchomeronsäure eine bräunlichgelbe Farbe liefert. Die genannten Säuren sind mit der aus Cinchonin, Cinchonidin und Chinin bei der Oxydation entstehenden, bei 249—851° schmelzenden Cinchomeronsäure isomer. Die Bildung dieser beiden Säuren beweist, dass in dem bei 150–170° siedenden Antheile zwei Lutidine enthalten sind, welche unbedingt als Dimethylpiridine zu betrachten sind und nach der Gleichung

$$C_5H_3N\begin{cases}CH_3\\CH_2\end{cases} + O_6 = C_5H_3N\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} + 2H_2O$$

die beschriebenen Säuren liefern. Diese müssen als Pyridincarbonsäuren betrachtet werden, da sie bei der trockenen Destillation mit Aetzkalk nach der Gleichung

$$C_5H_3N\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} = 2CO_2 + C_5H_5N$$

Pyridin lieferte. Von besonderem Interesse ist die Zersetzung der Säuren bei höherer Temperatur, wobei die Isocinchoninsäure unter Abspaltung von Kohlensäure in die Nicotinsäure, $C_5H_4N.COOH$, übergeht. Unter denselben Umständen liefert die Lutidinsäure die dritte der möglichen Pyridinmonocarbonsäuren, die unter dem Namen Isonicotinsäure beschrieben und charakterisirt wird. Die Isonicotinsäure schmilzt bei 309°, während die damit isomeren Säuren, und zwar die Nicotinsäure bei 229°, die Picolinsäure aber bei 134 bis 136°C. schmelzen. Die Vff. beschreiben ausserdem eine Reihe von Salzen und Derivaten der angeführten Säuren. (Wien. Anz. 1879. 262—63. Mitte Dec. [6.* Nov. 1879.)

A. Herzfeld, Ueber die *Einwirkung der Diastase auf Stärkekleister.* Als Endproducte dieser Einwirkung sind nach den neueren Untersuchungen Maltose u. Achroodextrin zu bezeichnen. Von jener wurde das Natriumsalz, $C_{12}H_{21}NaO_{11}$, dargestellt. Ausserdem erhielt Verf. einen Körper, welcher jedenfalls identisch mit Bordonneau's angezweifeltem Dextrin ist und den Vf. *Maltodextrin* (statt γ-Dextrin B.) nennt. γ-Dextrin dreht nach B. $\alpha = 164{,}2°$; Vf. fand 173,4 und 169,9. — In Bezug auf das Reductionsvermögen des *Erythro- und Achroodextrins* bestätigt Vf. Brücke's und O'Sullivan's Angaben, dass dem Dextrin so wenig wie dem Rohrzucker ein Reductionsvermögen im eigentlichen Sinne des Wortes nicht zukomme. — Rohr- und Milchzucker, Maltose und Dextrose wurden analysirt; die Verbindungen sind nur zum Theil identisch mit denen von Schützenberger. (Ber. Chem. Ges. **12.** 2120—23. 21. [10.] Nov. 1879. Halle.)

E. Drechsel, Ueber *Harnstoffpalladiumchlorür.* Diese Verbindung erhielt Vf. durch Versetzen einer Lösung von Harnstoff mit einer solchen von Palladiumchlorür. Die Analyse ergab die Formel $PdCl_2 + 2CN_2H_4O$. Da sie in Wasser sehr schwer, in absolutem Alkohol abor gar nicht löslich ist, versuchte Vf. sie zur Bestimmung des Harnstoffes zu benutzen, was nicht gelang; dagegen lässt sich umgekehrt das *Palladium* aus seinen Lösungen durch Harnstoff vollständig abscheiden. Bedingungen für das Gelingen sind: Abwesenheit von $PdCl_4$, von Chloriden der Alkalien und Erdalkalien, sowie Anwendung eines genügenden Ueberchusses von Harnstoff, um alle vorhandenen Säuren zu binden, und concentrirte Lösungen. Vf. theilt Versuche, von **Parcus** ausgeführt, mit, welche die Genauigkeit der Methode darthun.

Durch Kochen mit Wasser, verdünnter Salzsäure, überschüssigem $PdCl_2$ wird die Verbindung verschiedentlich zersetzt, wobei Ammoniumpalladiumchlorür, Palladosammoniumchlorid, Palladodiammoniumchlorid, Biuret etc. entstehen. (J. pr. Chem. [N. F.] **20.** 469 bis 475. Ende Nov. [Sept.] 1879. Leipzig.)

Rudolf Benedikt, Ueber *Bromoxylderivate des Benzols.* (Wien. Sitzungs.-Ber. **79.** 2. Abth. 871—81. [23.* Mai 79.] Ann. **199.** 127—38. C.-Bl. **79.** 503.)

Peter Griess, Ueber die *Einwirkung von Cyanverbindungen auf Diazobenzol.* Die letzte Notiz Gabriels (**79.** 645) veranlasst den Vf. zu der Mittheilung, dass er seit seinem ersten Berichte über die Einwirkung von Blutlaugensalz auf Diazobenzol (**76.** 245) die Untersuchungen fortgesetzt und zwei Verbindungen des Diazobenzols mit Ferricyanwasser-

stoffsäure, $(C_6H_4N_2)_3H_8(Fe_2C_{12}N_{12})$, und Nitroprussidwasserstoffsäure, $(C_6H_4N_2)H_2[FeC_5N_5(NO]$ + H_2O, erhalten hat, die er später genauer beschreiben will. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2119—20. 21. [10.] Nov. 1879.)

Peter Griess, *Amidosäuren mit Alkoholradicalen*. Ueber *dreifach methylirte Sulfanilsäure*. Wird Sulfanilsäure [Paramidobenzolsulfosäure, $C_6H_4(NH_2)(SO_3H)$], in conc. Kalilauge gelöst, mit Methylalkohol und überschüssigem Methyljodid versetzt und zuletzt nach Entfernung des ersteren durch Destillation mit einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffs. gemischt, so erhält man das Perjodid einer dreifach methylirten Base, welche im freien Zustande in weissen glänzenden Blättern krystallisirt und die Formel $C_6H_4(N[CH_3]_3)SO_3$ hat. Sie entspricht in ihrer Zusammensetzung den Betaïnen, speciell dem Trimethylbenzbetaïn, sie giebt gut charakterisirte Chloroplatinate und -Aurate. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2116—17. 24. [10.] Nov. 1879.)

Bardy, *Methylanilin und Methylalkohol*. Geschichtliches über die Darstellung des Methylanilins; Reinigung des Methylalkohols durch Ueberführung in Ameisensäuremethyläther; Bestimmung des Methylalkohols im käuflichen Holzgeiste. (Bull. de la Soc. d'Enc. 1879. 173; Polyt. J. **234**. 333—36. C.-Bl. 1879. 243 u. 301.)

Watson Smith, Ueber eine *erschöpfende Chlorirung des Isodinaphtyls*. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2131—35. 21. [7.] Nov. 1879. Zürich.)

H. v. Pechmann, *Constitution des Anthrachinons*. Der Vf. nimmt Bezug auf die Arbeit von Jackson und White (**79**. 820) und theilt Einzelnheiten über eine von ihm bewirkte Synthese des Anthrachinons mit, welche beweisen, dass in diesem das Kohlenstoffpaar mit den beiden Benzolgruppen in der Orthostellung verbunden ist. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2124—29. 21. [13.] Nov. 1879. München, Lab. der Ac. der Wiss.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

M. Nencki und **F. Schaffer**, Ueber *die chemische Zusammensetzung der Fäulnissbacterien*. Aus faulenden Flüssigkeiten lassen sich bekanntlich die Bacterien durch Filtriren und Auswaschen nicht trennen, da sie Anfangs mit durch das Filter gehen und dasselbe später verstopfen. Die Verff. beobachteten gelegentlich, dass durch Erhitzen solcher Lösungen mit etwas (2—3 p. c.) Schwefel, besser noch Salzsäure, ein Zusammenballen der Fäulnissorganismen erfolgt, in Folge dessen das Filtriren, und somit auch die „Reindarstellung" der letzteren gelingt. Dieses Verhalten benutzten sie zur Ausführung einer chemischen Untersuchung derselben. Zur Erzeugung der Bacterien verwendeten sie entweder eine Lösung von Gelatine, oder eine solche von 100 g neutralem schleimsauren Ammoniak in 3 l Wasser, mit Zusatz von 2 g saurem phosphors. Kalium und je 1 g Chlorcalcium, Chlornatrium und schwefels. Magnesia. Zur Aussaat diente Pankreassaft. Die Gelatinelösung bedeckte sich schon nach 24 Stunden mit einer Haut, welche nach 3—4 Tagen zerreisst und in Fetzen zu Boden sinkt. Die anfänglich auftretende Membran enthält noch keine differenzirten Stäbchen, sie ist schleimig fadenziehend und, mikroskopisch untersucht, stellt sie das dar, was von F. Cohn als *Zoogloea (Mycoderma* Pasteur's) beschrieben worden ist. Zur Zeit des Einreissens der Membran sind die in der Schleimmasse befindlichen Kügelchen zu lebhaft beweglichen, in Quertheilung begriffenen Stäbchen geworden, deren Zahl innerhalb der Flüssigkeit immer mehr zunimmt. Behufs der Untersuchung wurden Schleimmassen verschiedener Entwickelung in der gedachten Weise abfiltrirt, ausgewaschen, bei 100° getrocknet, mit Alkohol und Aether extrahirt (Fett) und dann der Elementaranalyse unterworfen. Die Erwartung, dass diejenige Mycodermaschicht, welche keine Körnchen mehr, sondern nur noch reife bewegliche Stäbchen enthielt, weil sie weniger Schleim enthält, bedeutend stickstoffreicher sein würde, hat sich nicht bestätigt. Die Untersuchung ergab:

		Reine Zoogloeamasse	Zoogloeamasse mit entwickelt. Bacterien	Reife Bacterien
Wassergehalt		84,81 p. c.	84,26 p. c.	83,42 p. c.
Fettgehalt der trockenen Substanz .		7,89 „	6,41 „	6,04 „
Aschegehalt der entfetteten Substanz		4,56 „	3,25 „	5,03 „
Elementare Zusammensetzung der entfetteten Substanz aschefrei berechnet	C	—	53,07 „	53,82 „
	H	—	7,79 „	7,76 „
	N	14,34 „ u. 14,60 „	13,82 „	14,02 „ u. 13,82 „

Andere Präparate wurden zur Bestimmung der näheren Bestandtheile verwendet. Das Fett wurde wie gewöhnlich bestimmt. Die Eiweisssubstanz, von den Vff. *Mykoprotein* ge-

nannt gewann man durch Behandlung des entfetteten Rückstandes mit 2 p. c. Kalilauge, worin er sich bis auf einen kleinen Rest löste, Neutralisiren mit Salzsäure und Zusatz von concentrirter Kochsalzlösung. Das Mykoproteïn bildet den wesentlichsten Bestandtheil der Bacterien. Die Vff. haben es aus Bacterien verschiedenster Form und aus verschiedensten Nährlösungen erhalten und analysirt: so aus mit Zucker versetzten Hefeabkochungen, aus Lösungen des weinsauren, des schleimsauren Ammoniak und der Proteïnsubstanzen. Es bildet ebenfalls einen constanten Bestandtheil der Bierhefe, und fortgesetzte Untersuchungen werden vielleicht zeigen, dass es in allen niedrigen Pilzen enthalten ist. Folgende Zusammenstellung zeigt, dass die Zusammensetzung von Mykoproteïn verschiedenen Ursprungs wenig abweichend ist, dagegen unterscheidet sie sich von der des Eiweisses.

1. Aus Gelatinebacterien	2. Aus Bierhefe	3. Aus in schleims. Ammoniak gezüchteten Bacterien
C 52,23 52,47 und 52,60 p. c.	52,13 u. 52,47 p. c.	52,13 p. c.
H 7,34 7,43 „ 7,80 „	7,61 „ 7,58 „	7,54 „
N 14,80 14,80 „ 14,55 „	14,70 14,61 u. 14,88 p. c.	14,91 „

Als Mittel aller Analysen ergiebt sich die procentische Zusammensetzung 52,32 C, 7,55 H und 14,75 N. Die einfachste hierzu passende Formel ist $C_{25}H_{42}N_6O_9$. Der Körper erwies sich schwefelfrei, und scheint auch keinen Phosphor zu enthalten.

Frisch aus seiner Lösung durch Steinsalz abgeschiedenes Mykoproteïn ist in Wasser, Säuren und Alkalien leicht löslich. Nach dem Trocknen bei 110° wird es aber vom Wasser nicht mehr vollständig gelöst. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer. Es gelang den Vff. wenigstens nicht, durch langes Auswaschen die saure Reaction zum Verschwinden zu bringen. In Lösungen neutraler Salze ist das Mykoproteïn unlöslich und wird durch Eintragen dieser Salze bis zur Sättigung aus seiner sauren, nicht aber alkalischen Lösung ziemlich vollständig in weissen, amorphen Flocken gefällt. In der Lösung des Mykoproteïns erzeugen Ferrocyankalium, Gerbsäure, Pikrinsäure und Quecksilberchlorid starke Niederschläge. Salpetersäure giebt nur eine schwache Trübung und keine Xanthoproteïnreaction, durch Alkohol wird das Mykoproteïn aus seiner wässerigen Lösung nicht gefällt. Mit Millon'schem Reagens erwärmt wird es roth, und giebt mit Kupfersulfat und Natronlauge die für Eiweisskörper charakteristische, violette Färbung. Das Mykoproteïn ist optisch wirksam und dreht, wie alle Proteïnsubstanzen, das polarisirte Licht nach links ab. Für die Lösung in 0,5 proc. Kalilauge haben Verff. die specifische Drehkraft $\alpha = -79$ gefunden. Man erhält 40—50% reines Mykoproteïn von dem Gewichte der angewandten entfetteten Bacterien. Aus allem Mitgetheilten geht zur Genüge hervor, dass das Mykoproteïn eine eigenthümliche, schon durch ihre elementare Zusammensetzung von allen bisher bekannten verschiedene Eiweisssubstanz ist.

Die Vff. heben hierbei den schönen *physiologischen Versuch* hervor, durch welchen die Bildung der complexesten organischen Verbindung, nämlich des Eiweisses im Organismus der Bacterien, dieser kleinsten, nur mit unseren stärksten Vergrösserungen eben sichtbaren einzelligen Wesen, demonstrirt wird. In der oben erwähnten Nährlösung von schleims. Ammoniak, also aus einer verhältnissmässig sehr einfachen organischen Verbindung von bekannter molecularer Structur bewirkt eine winzige Aussaat von Bacterien, indem sie sich selber vermehren, die Synthese des Eiweisses in so kurzer Zeit, dass z. B. in einem Versuche innerhalb 4 Wochen 250 g schleimsauren Ammoniaks vollständig verbraucht wurden. Es wird hierbei der grösste Theil der Schleimsäure zu Kohlensäure neben geringen Mengen Buttersäure verbrannt. In sehr kleinen Quantitäten entsteht daneben auch Pyrrol. Etwa 5 p. c. aber sind zur Leibessubstanz der Bacterien geworden, die vorwiegend, wie schon die Elementaranalyse zeigt, aus Mykoproteïn besteht.

Der oben erwähnte Rückstand von der Digestion mit Kalilösung besteht aus der *Zellenmembran* der Bacterien, welche (wie die Zellenmembran der Hefe [Schützenberger und Destrem **79**. 216]) stickstoffhaltig und nicht identisch mit Cellulose ist.

Aus den Analysen der Verff. ergiebt sich für die Trockensubstanz der unter gleichen Bedingungen gezüchteten Bacterien in ihren verschiedenen Entwickelungsstadien folgende procentische Zusammensetzung:

I. Zoogloeamasse		II. Zoogloem. u. Bacterien	III. Reife Bacterien
Eiweiss . . .	85,76 p. c.	87,46 p. c.	84,20 p. c.
Fett	7,89 „	6,41 „	6,09 „
Asche . . .	4,20 „	3,04 „	4,72 „
Nicht bestimmter Rest	2,15 „	3,09 „	5,04 „

Wenn überhaupt aus diesen so nahe liegenden Zahlen eine Differenz hervortritt, so betrifft sie in erster Linie den nicht bestimmten Rest, welcher in der Zoogloeamasse nur 2 p. c., in den reifen Bacterien aber 5 p. c. ausmacht. In diesem unbestimmten Reste ist wohl hauptsächlich die celluloseartige, durch Kochen mit Schwefelsäure in Zucker übergehende Substanz inbegriffen. Es geht hieraus hervor, dass nicht die Zoogloeamasse, sondern die reifen, beweglichen Stäbchen die grösste Menge der celluloseartigen, Zellmembran bildenden Substanz enthalten. Die fett- und aschefreie Zoogloeamasse mit durchschnittlich 14,47 p. c. Stickstoff würde fast ausschliesslich aus Mykoproteïn bestehen.

Mit diesen chemischen Schlussfolgerungen steht auch die Beobachtung R. Koch's (Untersuchungen über Bacterien in Cohn's Beiträgen zur Biologie der Pflanzen, **1.** 289) über die *Entwickelung des Bacillus Anthracis* im Einklange. Darnach geschieht der Uebergang der Sporen in die Bacillen auf die Weise, dass zunächst jede Spore in eine kuglige glashelle Masse eingebettet erscheint, welche wie ein heller schmaler, die Sporen umgebender Ring aussieht, deren kugelige Form aber beim Rollen der Sporen nach verschiedenen Richtungen leicht zu erkennen ist. Diese Masse verliert zuerst ihre Kugelgestalt, sie verlängert sich in der Richtung der Längsaxe der ovalen Spore nach der einen Seite hin und wird lang gezogen, eiförmig. Die Spore bleibt dabei in dem einen Pol des kleinen walzenförmigen Körpers liegen. Sehr bald wird die glashelle Hülle länger und fadenförmig, und zu gleicher Zeit fängt die Spore an, ihren starken Glanz zu verlieren, sie wird schnell blass und kleiner, zerfällt wohl auch in mehrere Partieen, bis sie schliesslich ganz verschwunden ist (siehe auch die a. a. O. gegebenen Abbildungen).

Diese dünne Protoplasmaschicht, welche jede Spore einhüllt, ist demnach nach Koch die „eigentliche entwicklungsfähige Zellsubstanz". Was bei den einzelnen Sporen des Bacillus Anthracis die glashelle Protoplasmaschicht ist, das ist nach Ansicht der Vfl. bei den Bacterien die Zoogloeamasse, in welcher ebenfalls die Sporen (Körnchen) eingebettet liegen, und die sich später zu Stäbchen entwickeln. Wie die Analysen ergeben, ist die Zoogloeamasse kein Kohlehydrat, keine Celluloseart, sondern sie besteht fast nur aus einer eigenthümlichen Eiweisssubstanz, aus der auch die Leibessubstanz der entwickelten Bacterien besteht.

Aus der chemischen Zusammensetzung der Zoogloeahaut ergiebt es sich, dass sie gänzlich verschieden ist von dem Spross- und Spaltpilzschleime, wie ihn v. Nägeli beschrieben und Loew analysirt hat. Derselbe fand für den stickstofffreien Hefeschleim 41,43 p. c. C. und 6,60 p. c. H, woraus er die Formel $C_{18}H_{34}O_7$ ableitet. Die Essigmutter, welche aus einer zähen Gallerte mit eingebetteten kurzen Stäbchen besteht, enthält nach den Analysen von Loew 98,3 p. c. Wasser und 1,7 p. c. Trockensubstanz, und in der letzteren 3,37 p. c. Asche und nur 1,82 p. c. Stickstoff, woraus v. Nägeli für die Essigmutterzellen etwa 12,6 p. c. aschefreien Zelleninhalt, 84 p. c. aschefreie Cellulose (Pilzschleim) und 3,4 p. c. Asche berechnet. Die Cellulose bildet die dicken schleimigen Membranen, welche zu dem Gallertkuchen verschmolzen sind (v. Nägeli). Man kann die Zoogloeaform der Fäulnissbacterien einerseits und die Gallerte der Essigmutter andererseits als die zwei extremen Repräsentanten der beiden Materien, welche die schleimige Beschaffenheit der Spaltpilze bedingen, ansehen; nämlich der eiweissartigen Zellsubstanz und der Cellulose, welche die schleimige Zellmembran bildet. — Aus der elementaren Zusammensetzung und namentlich aus dem Stickstoffgehalte dieser schleimigen Massen dürfte man in jedem besonderen Falle annähernd beurtheilen können, aus wie viel bildungsfähigem Protoplasma oder aus wie viel aufgequollenem Pilzschleime sie bestehen. (Journ. pr. Ch. **20.** 443—66. Ende Nov. 1879. Bern.)

Ueber Lichtwirkung und Chlorophyll-Function in der Pflanze,

von

Pringsheim.

(Schluss.)

Die Schlüsse, die sich aus diesen Versuchen ergeben, sind klar u. einfach.

Bleiben wir zunächst bei der Wirkung des Lichtes auf den grünen Farbstoff stehen, so ergiebt sich bei der nachweisbaren Abhängigkeit der Erscheinung von der Gegenwart des Sauerstoffes und bei ihrer Unabhängigkeit von der Entziehung der Kohlensäure, dass die Zerstörung des Chlorophylls durch Licht in der lebenden Pflanze ein durch das Licht beeinflusster und beförderter Verbrennungsact ist und in keiner Beziehung zu der Kohlensäure-Zersetzung durch die Pflanze steht.

Durch Variation der Versuche, indem man z. B. die Dauer des Versuches abkürzt und die Wirkung vor völliger Zerstörung des Farbstoffes in den Chlorophyllkörpern abbricht, lässt sich ferner zeigen, dass die Zelle und ebenso das einzelne Chlorophyllkorn nicht die Fähigkeit haben, den zerstörten Farbstoff der theilweise entfärbten Chlorophyllkörper wieder herzustellen, obgleich bei so geringer Dauer der Lichtwirkung die Zelle im Uebrigen ganz normal sich verhält, lebendig bleibt und sogar weiter wachsen kann.

Diese Unfähigkeit der Zelle und jedes einzelnen Chlorophyllkornes, den durch das Licht zerstörten Farbstoff zu regeneriren, gilt für alle, auch für die geringsten Grade der Schwächung oder Zerstörung der Farbe im Chlorophyllkorne.

Es folgt hieraus, dass die Zerstörung des Chlorophylls durch Licht kein normaler physiologischer Act im Leben der Pflanze sein kann, sondern ein schädlicher und pathologischer Vorgang ist.

Was aus dem Chlorophyll-Farbstoffe bei seiner Zerstörung durch Licht in der Zelle wird, konnte Vf. trotz vieler Mühe nicht nachweisen Es ist ihm auf mikrochemischen Wege nicht gelungen, in der durch Licht entfärbten Zelle einen Körper aufzufinden, der als das Zerstörungsproduct des Chlorophylls im Lichte angesprochen werden könnte. Eine etwaige gleichzeitige Vermehrung der Fette oder der Stärke in der entfärbten Zelle, oder die Bildung von Traubenzucker oder Dextrin ist nicht constatirbar. Vf. ist daher, soweit seine Untersuchungen bis jetzt reichen, geneigt anzunehmen, dass das Chlorophyll hierbei direct in die gasförmigen Producte der Athmung der Pflanze übergeht.

In Betreff der übrigen, oben geschilderten Zerstörungsphänomene, welche bei diesen Versuchen im intensiven Lichte im Protoplasma und dem nicht grünen Zelleninhalte eintreten und die bis zum Tode der Zelle gesteigert werden können, ist es gleichfalls zweifellos, dass dieselben directe photochemische Wirkungen des Lichtes sind.

Sie sind nicht unmittelbare Wärmewirkungen des Sonnenbildes; sie sind auch nicht secundäre Erscheinungen, hervorgerufen, wie man etwa denken könnte, von noch unbekannten giftigen Zerstörungsproducten des Chlorophyllfarbstoffes im Lichte.

Dies erweist sich zunächst schon an chlorophyllfreien und -farblosen Zellen; so z. B. an den Staubfadenhaaren der Tradescantien, an den Brennhaaren von Urtica etc., in welchen die Sistirung der Bewegung in den Protoplasmafäden und die Zerstörung derselben im Lichte in ähnlicher Weise u. unter denselben Umständen, wie bei den grünen Zellen eintritt und von der Gegenwart von Sauerstoff beeinflusst wird.

Aber auch bei den grünen Zellen und Geweben lässt sich der Beweis mit genügender Schärfe führen, wenn man in der Weise, wie bereits oben erwähnt, die Dauer des Versuches abkürzt und ihn abbricht nach Zerstörung des Chlorophylls und bevor noch der unter dem Chlorophyll befindliche Zellinhalt von der Wirkung des Lichtes gelitten hat. Besonders günstig für derartige Versuche sind die langen Nitella-Schläuche. Werden diese an einer verhältnissmässig zu ihrer Länge kurzen Strecke dem Lichteinflusse ausgesetzt und bricht man den Versuch ab, nachdem das Chlorophyll entfärbt, die Protoplasma-Bewegung im Schlauche aber noch erhalten ist, so lebt dieser ungestört Tage und Wochen lang weiter und verhält sich ganz wie ein normaler unbeschädigter Schlauch.

Die entfärbten Chlorophyllkörper fallen dann, wenn der Versuch rechtzeitig abgebrochen wurde, häufig von der Wand des Schlauches in die Stromebene herab, werden vom Strome mit fortgerissen, circuliren mit demselben ununterbrochen und ohne sich zu verändern in der regelmässigen Bahn der Strömung und legen mit derselben Geschwindigkeit wie die anderen grossen geformten Inhaltskörper, die Schleim- und Wimperkörperchen, die gesammte Bahnlänge durch den ganzen Schlauch, ohne die Strömung weiter zu stören, zurück.

Die vom Lichte getroffene Stelle selbst erscheint aber völlig nackt und lässt, von Chlorophyllkörpern entblösst, den darunter befindlichen Zellinhalt unmittelbar sehen. Der Wandbeleg der grünen Partien des Schlauches kann dabei ganz unverändert bleiben und zeigt z. B. die Chlorophyllkörper, die Anordnung der Chlorophyllreihen, den Indifferenz-Streifen etc. in normaler Beschaffenheit ganz wie gewöhnlich. Diese Schläuche mit einer nackten, durch das Licht von Chlorophyllkörpern entblössten Stelle machen einen eigenthümlichen Eindruck.

Werden diese nun von Neuem und zwar wiederum an derselben, jetzt von Chlorophyll entblössten Stelle dem intensiven Lichte ausgesetzt, so erfolgen auch in ihnen die Zerstörungen im Inhalte der Zelle, ohne dass in diesem Falle eine weitere Entfärbung von Chlorophyllkörpern eintritt, ebenso wie sonst in den grünen Schläuchen, die einer längeren Lichtwirkung unterlegen sind und erfolgen sogar rascher als in diesen.

Dieser Versuch lehrt daher die Unabhängigkeit der Zerstörung des Inhaltes der grünen Zellen von der Zerstörung des Chlorophyll-Farbstoffes u. zeigt, da auch hier die Zerstörung in der mikroskopischen Gaskammer unter denselben Umständen wie in den grünen Zellen eintritt und ausbleibt, dass auch die Zerstörung des Protoplasmas durch Licht ein Verbrennungsact ist, hervorgerufen durch die im Lichte gesteigerte Athmung, oder mit anderen Worten, dass mit der Intensität des Lichtes auch die Affinität des Sauerstoffes zu den verbrennlichen Stoffen im Innern der Zelle zunimmt. Aber dieser Versuch zeigt auch, dass das Chlorophyll, so lange es besteht, wie eine schützende Decke den schädlichen Einfluss des Lichtes auf das Protoplasma mässigt.

Es lassen daher diese Versuche, durch welche die bedeutende, bis zur Zerstörung gesteigerte Athmung im intensiven Lichte erwiesen wird, zugleich die bisher völlig ungeahnte Function des Chlorophylls hervortreten, durch seine starken Absorptionen, namentlich der sogen. chemischen Strahlen, die Intensität der Athmung zu beschränken und so als Regulator der Athmung zu dienen.

Vf. hat sich nun weiter die Mühe gegeben zu untersuchen, welche Bestandtheile der Pflanzenzelle es sind, die im Sauerstoffe verbrennend als die eigentlichen Brennstoffe bei der Athmung der Zelle verbraucht werden.

Auch diese Frage war noch nicht in Angriff genommen. Die Untersuchung im intensiven Lichte gestattet derselben näher zu treten.

Man überzeugt sich leicht, dass alle bekannteren Formenbestandtheile des Zellenleibes auch im intensiven Lichte innerhalb der Zelle unverbrennlich und unzerstörbar sind. So gilt dies für die Zellwand, für die Stärkekörner, auch für die Stärkeeinschlüsse der Chlorophyllkörper, und für das Fett, d. h. sowohl für die in den Chlorophyllkörpern eingeschlossenen, als für die in der Zelle selbstständig auftretenden Fetttropfen. Alle diese Körper werden daher in der Pflanze für die Athmung nicht unmittelbar verwerthet. Der Cytoblast erscheint gleichfalls in der Pflanze im intensiven Lichte unverbrennlich; die Veränderungen, die er erleidet, ist Vf. geneigt, als secundäre Wirkungen der anderweitigen, im Lichte hervorgerufenen Veränderungen im Plasma aufzufassen. Im Protoplasma selbst treten dagegen unstreitig schon Veränderungen ein, die sich als unmittelbare Eingriffe der Sauerstoff-Athmung im Lichte erweisen. Namentlich wird es bemerkbar, dass die Körnchen innerhalb der contractilen Protoplasmafäden verringert werden u. verschwinden. Mit gleicher Bestimmtheit lässt sich erweisen, dass diejenige Umgrenzung des Zellenleibes, welche Vf. Hautschicht genannt hat (Untersuch. über den Bau und die Bildung der Pflanzenzelle, Berlin 1854), der sogen. Primordialschlauch Mohl's, in ihrer Masse verringert wird, und dass die sich durch Jod bräunenden Körnchen, welche so häufig in der Hautschicht eingebettet sind, an Anzahl merklich geringer werden, so dass, wie es scheint, hierdurch die wesentlichsten Eigenschaften der Hautschicht eine Aenderung erfahren.

Es scheinen daher diese Körper, von deren chemischer Beschaffenheit man keine weitere Kenntniss besitzt, vorzugsweise das in der Zelle verbrennliche Material, welches für die Athmung verbraucht wird, darzustellen.

Ueber ihre Natur dürfte nun vielleicht eine Entdeckung Aufschluss geben, durch die es dem Vf. gelungen ist, einen bis dahin unbekannten Körper in der Pflanzenzelle aufzufinden, welcher unter allen Inhaltsbestandtheilen der Zelle als der im Lichte empfindlichste und vergänglichste bezeichnet werden darf.

Es gelang ihm nämlich nachzuweisen, dass in der Grundsubstanz der Chlorophyllkörper, ebenso bei denjenigen Pflanzen, welche noch keine geformten Chlorophyllkörper haben, in der Grundsubstanz des sog. formlosen Chlorophylls, überhaupt in jeder chlorophyllgrünen Pflanzenzelle ohne Ausnahme noch ein eigenthümlicher Körper vorhanden und unterscheidbar ist, mit dessen Darstellung im Grossen und Feststellung seiner chemischen Eigenschaften Vf. noch beschäftigt ist.

Mikrochemisch lässt sich dieser Körper, den er, weil er in nächster Beziehung zum Chlorophyll steht, und stets gleichsam unterhalb desselben auftritt, Hypochlorin oder Hypochromyl nennt, äusserst leicht zur Erscheinung bringen. Es genügt, irgend welches chlorophyllgrüne Gewebe — gleichgültig aus welcher Abtheilung der Phanerogamen oder Kryptogamen — einige Stunden, etwa 12 bis 24, am besten in verdünnte Salzsäure zu legen, um ihn hervortreten zu sehen. Das Hypochlorin tritt dann in Form äusserst kleiner, durch Ansammlung sich vergrössernder zäher Tropfen oder Massen von halbflüssiger Consistenz auf, die nach und nach zu undeutlich krystallinischen Schuppen oder Nestern werden und endlich zu längeren röthlichbraunen, undeutlich krystallinischen Nadeln auswachsen.

Dieser Körper erweist sich nach allen mikrochemischen Merkmalen als eine die Grundsubstanz der Chlorophyllkörper durchtränkende ölartige Substanz, welche in Alkohol, Aether, Terpentinöl, Benzol löslich, in Wasser und

Salzlösungen unlöslich ist und die nach ihrer Trennung aus der Grundsubstanz in kürzerer oder längerer Zeit vielleicht durch Oxydation zu einem undeutlich krystallinischen Körper erhärtet, welcher alle Eigenschaften eines Harzes oder einer Wachsart im Sinne der älteren pharmakologischen Chemie besitzt. In ihren undeutlicher ausgebildeten Formen erinnern die Nadeln, welche dieser Körper bildet, einigermassen an die verschiedenen Stäbchenformen des Reifes der Blattüberzüge bei Musaceen und Gramineen, z. B. bei Heliconia farinosa und dem Zuckerrohre. Nach allen diesen Eigenschaften ist Vf. vorbehaltlich einer genaueren chemischen Analyse zu der Ansicht gelangt, dass dieser Körper ein sich verharzendes ätherisches Oel darstellt, wenn er nicht bereits in der Grundmasse selbst — nach Art der sogen. Balsame — eine Mischung mehrerer derartiger Körper bildet. Allein, abgesehen von seiner näheren chemischen Constitution, so viel ist gewiss, dass dieser Körper mit seinen auffallenden, leicht nachweisbaren Eigenschaften in der Grundmasse der Chlorophyllkörper ein constanter, nie fehlender Begleiter des grünen Farbstoffes ist.

In der That fehlt derselbe keiner chlorophyllgrünen Pflanze. Er ist allgemeiner in den Chlorophyllkörpern verbreitet als die Stärke und die Fetteinschlüsse derselben, und tritt neben diesen auf, sowohl bei Chlorophyllkörpern, die Stärke enthalten, als bei denjenigen, welche Fett führen, als endlich auch bei solchen, die Fett u. Stärke zugleich führen. Nur diejenigen Pflanzen, welche kein eigentlich grünes Chlorophyll haben, Phycochromareen, Diatomeen, Fucaceen und Florideen scheinen ein anderes Verhalten zu zeigen, doch sind hierüber des Vf's. Untersuchungen noch nicht abgeschlossen.

Die Allgemeinheit des Auftretens dieses Körpers in allen grünen chlorophyllführenden Pflanzenzellen, seine Entstehung im Lichte, seine Beziehung zum Sauerstoffe und endlich sein Verhältniss zu den Stärke-Einschlüssen der Chlorophyllkörper lassen kaum einen Zweifel darüber aufkommen, dass er das wahre primäre Assimilationsproduct der grünen Pflanzen ist, aus welchem die Stärke- und Oel-Einschlüsse der Chlorophyllkörper als die für die Stoffwanderung bestimmten Reservesubstanzen unter dem Einflusse des Lichtes durch Oxydation hervorgehen.

Das Hypochlorin erweist sich ferner als der unter allen Bestandtheilen der Zelle im Lichte und Sauerstoff am leichtesten verbrennliche. Es wird schon früher vom intensiven Lichte bei Gegenwart von Sauerstoff verzehrt als selbst das Chlorophyll. Für die gewöhnlichen Licht-Intensitäten, unter denen die Pflanze vegetirt, bietet das Chlorophyll dem Hypochlorin einen genügenden Schutz. Bei den gesteigerten Lichtintensitäten in den Versuchen genügt dieser Schutz nicht mehr und selbst das vom Chlorophyll hindurch gelassene Licht ist intensiv genug zu seiner raschen Zerstörung im Sauerstoff.

Dass das Hypochlorin, in normalen Verhältnissen der Pflanze in wechselnder Menge in jedem Chlorophyllkorne vorhanden, einer ununterbrochenen Zu- und Abnahme unterworfen ist, ist unschwer nachzuweisen; ebenso deuten alle vergleichenden Untersuchungen zwischen jugendlichen und älteren Entwickelungszuständen der Chlorophyllkörper mit Entschiedenheit darauf hin, dass die Ansammlung und das Anwachsen der Stärkeeinschlüsse in der Grundmasse der Chlorophyllkörper Hand in Hand mit einer Abnahme des Hypochlorins in denselben vorschreitet. Im Finstern ist das Hypochlorin, welches, wie es wenigstens nach den bisherigen Versuchen scheint, bei der Stoffwanderung nicht unmittelbar betheiligt ist, beständiger als die Stärke, was eben wiederum nur darauf hinweist, dass sein Uebergang in höher oxydirte Körper in der Zelle durch die gesteigerte Athmung im Lichte beschleunigt wird.

Die hier nur kurz skizzirten Thatsachen eröffnen für die Beurtheilung der Lichtwirkung auf die Pflanze eine Reihe neuer Gesichtspunkte.

Die nachweisbaren Bedingungen, unter welchen die Zerstörung des Chlorophylls in der lebenden Pflanze gelingt; die Erkenntniss der eminenten Steigerung der Athmungsgrösse mit der wachsenden Lichtintensität, die bis zur Zerstörung der Zelle in jeder Farbe anwachsen kann; der unleugbare Einfluss, den die Lichtabsorptionen im Chlorophyll auf die Athmungsgrösse ausüben; die Entdeckung des Hypochlorins endlich, seine Eigenschaften, Entstehungsbedingungen und sein Verhalten im Lichte gestatten, wie es scheint. eine richtigere Beurtheilung der bisher missverstandenen ältesten und allgemeinsten Erfahrungen über die Beziehungen zwischen dem Gaswechsel der Pflanzen, dem Lichte und der Function des Chlorophylls.

Indem Vf. auf die ausführliche Arbeit (in seinen Jahrbüchern) verweist, stellt er zum Schlusse die wichtigsten Gesichtspunkte zur vorläufigen Orientirung zusammen.

I. Was das Chlorophyll betrifft, so ist die Möglichkeit seiner Zerstörung durch Licht in der lebenden Pflanze unzweideutig erwiesen. Zugleich ist aber gezeigt, dass die Zerstörung kein normaler, sondern ein pathologischer Vorgang ist. Die Pflanze kann den zerstörten Farbstoff nicht regeneriren und die Zerstörung selbst ist unabhängig von der CO_2-Aufnahme, sie kann daher bei der Assimilation des Kohlenstoffes keine Rolle spielen.

Hiermit fallen alle chemischen Theorien, welche eine genetische Entstehung der Kohlenhydrate aus dem Chlorophyll nachweisen wollen.

Es ist ferner erwiesen, dass die Zerstörung in allen Farben, im Roth, Gelb, Grün und Blau stattfindet, und es zeigt sich, dass keine bestimmte Beziehung zwischen den Maximis der Lichtabsorption im Chlorophyll-Farbstoffe und der Farbe, die die Zerstörung hervorruft, vorhanden ist.

II. Für die Athmung ist nicht nur der Beweis beigebracht, der in voller Schärfe bisher fehlte, dass die Sauerstoff-Aufnahme auch im directen Sonnenlichte stattfindet, ein Satz, der eigentlich bisher nur ein theoretisches Postulat war, sondern es ist zugleich gezeigt, dass die Athmung mit der wachsenden Lichtintensität ungemein gesteigert wird. Es ist daher schon eine einfache Consequenz, wie auch das unmittelbar nachgewiesene Resultat der Versuche des Vf's., dass der Chlorophyll-Farbstoff vermöge seiner starken Lichtabsorptionen die Athmungsgrösse herabsetzt, indem er den photochemisch wirksamsten Theil der Strahlung ausser Wirksamkeit setzt. Ferner sind die Stoffe unterschieden, welche bei der Athmung der Pflanzenzelle verbraucht werden und von einer Reihe bekannterer Formenbestandtheile derselben gezeigt, dass sie hierbei unbetheiligt sind.

III. Für die tiefere Einsicht in den Assimilationsvorgang ist durch den Nachweis eines bis dahin unbekannten, in allen Chlorophyllkörpern vorhandenen Körpers, aus welchem die Stärkeeinschlüsse derselben hervorgehen, das allgemeine primäre Assimilationsproduct der grünen Pflanzen aufgefunden. Es ist schon aus den mikrochemischen und morphologischen Eigenschaften dieses Körpers im höchsten Grade wahrscheinlich gemacht, dass er entweder ein reiner Kohlenwasserstoff ist, oder doch in die Reihe jener sauerstoffarmen organischen Pflanzenbestandtheile gehört, welche weniger Sauerstoff enthalten als die sogen. Kohlenhydrate.

Hieraus erklärt sich wieder, wenn man die wahrscheinlichste Hypothese gelten lässt, dass die Pflanze ihr erstes kohlenstoffhaltiges Material aus Kohlensäure und Wasser aufbaut, in naheliegender Weise, warum trotz der überaus gesteigerten Athmung im Lichte die Volumina der mit Luft erfüllten abgeschlossenen Räume, in welchen Pflanzen in der Sonne cultivirt werden, dennoch in ihrer Grösse unverändert bleiben können.

IV. Die Function der grünen Farbe der Gewächse endlich ist in einer, von den gegenwärtigen Vorstellungen weit abweichenden Weise auf ihre Bedeutung für die Sauerstoffathmung zurückgeführt. Es ist gezeigt, dass das Chlorophyll als Regulator der Pflanzenathmung im Lichte durch seine starken Absorptionen der chemisch wirksamsten Strahlen die Athmungsgrösse der grünen Pflanzen im Lichte unter die Assimilationsgrösse herabdrückt und so die Ansammlung der kohlenstoffhaltigen Producte und das Bestehen der Pflanze im Lichte ermöglicht.

Durch diese Auslöschung der blauen Strahlen im Chlorophyll erklärt sich zugleich die beobachtete grössere Wirksamkeit der Strahlen mittlerer Brechung für die Sauerstoffentwickelung der Pflanze, sowie das scheinbare Zusammenfallen der Assimilationscurve der Pflanze mit der Helligkeitscurve des menschlichen Auges. Unzweifelhaft liegt das Maximum der Assimilation für verschiedene Pflanzen an verschiedenen Stellen der wirksamen Strahlen mittlerer Brechung und hängt von der für die verschiedenen Pflanzen unbedingt verschiedenen Extinctionsgrösse der chemischen Strahlen im Chlorophyll ab.

Ist die hier angesprochene Function des Chlorophylls auf die Beschränkung der Athmung die einzige, die dasselbe im Gaswechsel der Pflanzen ausübt? Auf diese Frage wird Vf. in späteren Arbeiten zurückkommen. Unzweifelhaft ist, dass sie bis jetzt die einzige thatsächlich erwiesene ist. Denn die einzige Stütze, welche man seit der Entdeckung der Sauerstoffabgabe der Pflanzen bis jetzt für eine directe Betheiligung des Chlorophylls an dem Vorgange der Kohlensäurezersetzung immer und immer wieder geltend gemacht hat, die Thatsache nämlich, dass nur grüne Theile Sauerstoff entwickeln, findet in der Herabsetzung der Athmungsgrösse durch das Chlorophyll ihre ausreichende Erklärung.

V. Zum Schlusse mag nicht unerwähnt bleiben, dass für eine Reihe von Pflanzenbestandtheilen, die in die Classe der ätherischen Oele und ihrer unmittelbaren Derivate gehören und die man bisher gewöhnt war ausschliesslich für Producte einer retograden Metamorphose zu erklären, eine allgemeine u. unmittelbare Entstehung innerhalb der Grundsubstanz eines jeden Chlorophyllkornes nachgewiesen ist, deren weitere Verfolgung wichtige Aufklärungen über die Verbreitung und das Auftreten jener Körper verspricht.

Es giebt kaum irgend eine Erscheinung in der Pflanzenwelt, welche unter dem Einflusse des Lichtes steht, für deren Beurtheilung durch die hier aufgestellte Theorie der Chlorophyll-Wirkung und durch den Nachweis des Lichteinflusses auf die Athmung nicht neue oder doch wesentlich veränderte Gesichtspunkte gewonnen werden. (Berl. Monatsber. 1879. 532—46. Juli.)

Inhalt: Alexejeff, W., Wärmeerschein. b. Auflösen gesätt. Alkohole in Wasser u. umgekehrt 20. — Bardy, Methylanilin und Methylalkohol 24. — Benedikt, R., Bromoxyderivate des Benzols 23. — Berthelot, Bildungswärme des Ammoniaks 17. — Brühl, J. W., Beziehungen zwischen den physikal. Eigensch. organ. Körper und der chem. Contitution 17. — Cooke, J. P., Atomgewicht des Antimons 20. — Dale, R. S., und C. Schorlemmer, Kork- und Azelainsäure 22. — Drechsel, E., Harnstoffpalladiumchlorür 23. — Drechsel und Parcus, Bestimm. des Palladiums mittels Harnstoff 23. — Griess, P., Einwirk. von Jodmethyl auf Asparagin 22; Einw. v. Cyanverbb. auf Diazobenzol 23; Amidosäuren mit Alkoholradicalen 24. — Hammerl, H., Spec. Wärme der wässerigen Chlorwasserstoffsäure 19. — Herzfeld, A., Einwirk. der Diastase auf Stärkekleister 23. — Leeds, A. R., Reduction der Kohlens durch Phosphor 20. — Menschutkin, N., Einfluss der Isomerie der Säuren auf die Esterbildung 22. — Müller-Erzbach, W., Reduct. der Metalloxyde durch Wasserstoff 20. — Nencki, M., und F. Schaffer, Zusammens. der Fäulnissbacterien 24. — Pechmann, H. v., Constit. des Anthrachinons 24. — Potilitzin, A., Einw. von trockn. H auf Haloidsalze 20. — Pringsheim, Lichtwirk. u. Chlorophyllfunct. der Pflanze 27. — Schneider, R., Arsenfr. Wismuthnitrat 20. — Schönach, J., Löslichk. von Gemischen aus Chlornatrium und Chlorkalium 20. — Schorlemmer, C., Normale Paraffine 20. — Smith, W., Chlorirung des Isodinaphtyls 24. — Spring, W., Quecksilbersulphidsalze, basische 20. — Tscherniak, J., Zersetzung des Dichloräthylamins 23. — Weidel, H., und J. Herzig, Verbb. aus dem animal. Theer 23.

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

FEB 20 1880

No. 3. **Chemisches Central-Blatt.** 21. Januar 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

J. Norman Lockyer, *Neue Methcde zur Untersuchung der Metalldämpfe.* Die Methode, welche Vf. zur spectroskopischen Prüfung des Natriumdampfes (**79.** 417) angewendet hat, besteht im Wesentlichen darin, dass der Licht gebende elektrische Strom nur als ein Prüfer der zu untersuchenden Dämpfe und nicht als der Lieferer derselben benutzt wird; d. h. es werden erst die Dämpfe durch eine fremde Wärmequelle erzeugt, und die so erhaltenen Metalldämpfe werden durch einen hindurchgeleiteten elektrischen Strom leuchtend gemacht. Die Einrichtung dieses Apparates ist etwa folgende: Eine Retorte, welche das zu untersuchende Metall am unteren Ende enthält, enthält in geringem Abstande, etwa 2 Zoll vom unteren Ende, einen Platindraht eingeschmolzen, während das andere Ende ausgezogen ist und mit einer Geissler'schen Röhre verbunden ist. Die Geissler'sche Röhre steht ihrerseits mit einer Sprenge'schen Pumpe in Verbindung. Ein Spectroskop, Linsen zum Concentriren des von der Geissler'schen Röhre kommenden Lichtes auf den Spalt des Spectroskopes, eine Spirituslampe zum Erhitzen des Kolbens und Verflüchtigen des Metalles, die Batterie und die Verbindungen derselben mit den Enden der Geissler'schen Rohre und dem Platindrahte des Kolbens bilden die Hauptbestandtheile der ganzen Vorrichtung. Die Erscheinungen, welche sich darbieten, sind in Kurzem folgende: „Nachdem ein Vacuum hergestellt ist, wird die Retorte allmälig erhitzt. Die Pumpe füllt sich in kurzer Zeit mit Wasserstoff. Das Spectrum des Capillarrohres zeigt dann die Wasserstofflinien intensiv hell. Nach einiger Zeit kommt das Gas weniger frei heraus, und es wird wieder eine Annäherung an's Vacuum erhalten. Eine andere Erscheinung beginnt nun aufzutreten: schickt man den Strom durch, so wird ein gelbes Glühen gesehen, das allmälig den ganzen Raum zwischen dem Pol in der Retorte und dem Metalle ausfüllt; sein Spectrum besteht aus Wasserstoff und der gelben Linie des Natriums, während die rothe und die grüne Na-Linie fehlen, bis das Experiment einige Zeit angedauert hat. Während das Destilliren fortdauert, nimmt das gelbe Glühen an Helligkeit zu u. erstreckt sich auf einen grösseren Abstand über den Pol, und die rothe und grüne Na-Linie erscheinen als sehr schwache Linien. Die obere Grenze des Gelb ist ganz scharf, die Linien und das „Structur"-Spectrum des Wasserstoffes erscheinen über demselben.

Nachdem der gelbe, das Glühen erzeugende Dampf (der das Glas nicht angreift) einige Zeit sichtbar gewesen, wird die Pumpe angehalten und das Metall stärker erhitzt. Lässt man den Strom ein wenig später hindurchgehen, so wird ein sehr glänzender blattgrüner Dampf gesehen, der unter dem gelben liegt und mit demselben durch einen seifengrünen Dampf verbunden ist. Die Spectra, die nun in der Röhre sichtbar werden, sind die folgenden: im blattgrünen Theile die grüne und rothe Na-Linie und die Linie *C* des Wasserstoffes, *D* fehlt; im seifengrünen Theile ist die grüne, rothe und gelbe Na-Linie gleich hell und die Linie des Wasserstoffes; im gelben Theile ist nur *D* und *C* sichtbar, und im blaugrünen Theile *C* und *F* und die Wasserstoff-Structur. Will man die grüne Na-Linie allein sehen, so stellt man das Spectroskop gerade über die Metallfläche ein, wo das Grün am stärksten ist."

Vf. giebt eine ganz ausführliche Beschreibung eines Experimentes mit Natrium, aus dem sich die Reihenfolge der eben im Allgemeinen geschilderten Erscheinungen erkennen

lässt, und die besonders für Alle, welche die Versuche wiederholen wollen, von Nutzen ist. Diese Methode hat Vf. auch mit Kalium, Calcium und mehreren anderen Metallen u. Metallsalzen angewendet. Bei den grossen Schwierigkeiten, welche sich hierbei darbieten, hat er die Resultate noch nicht ausführlich mitgetheilt und begnügte sich nur mit einigen allgemeineren Andeutungen. (Proc. Roy. Soc. **29**. 266. Naturf. **12**. 489. Dec. 1879.)

4. Organische Chemie.

Eug. Peligot, Ueber *einige Eigenschaften der Glykosen*. Die Einwirkung der Alkalien ist für die Unterscheiduug der Glykosen von der Saccharose charakteristisch. Während letztere sich direct mit den Basen verbindet, gehen erstere dabei in Säuren über, deren Untersuchung den Vf. bereits im Jahre 1838 beschäftigt hat. In der vorliegenden Arbeit theilt er einige neue Thatsachen mit.

Glykose durch Saccharification der Stärke erhalten, ebenso wie der durch Säuren invertirte Zucker verbinden sich mit Kalk zu unbeständigen Körpern, welche leicht in andere Producte übergehen. Gelöschter Kalk löst sich reichlich in Wasser, welches 15—20 p. c. Glykose enthält. Die Lösung ist anfänglich stark alkalisch; doch vermindert sich die Alkalinität von Tag zu Tag; die Flüssigkeit wird immer dunkler u. nach längerer Zeit, rascher in der Wärme, setzt sich daraus eine gelbliche, mitunter krystallinische Masse ab, während die Lösung ihre alkalische Reaction völlig verliert. Die Glykose ist hierdurch in *Glucinsäure* umgewandelt: die Lösung enthält glucinsauren Kalk, der Niederschlag ist dreibasisch glucinsaurer Kalk. Daneben ist aber noch eine andere Substanz entstanden, welche dem Vf. sowohl wie auch allen anderen Beobachtern bisher entgangen war und welche man folgendermaassen gewinnt. Eine Lösung von Glykose und Kalk wird zum Sieden erhitzt, von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirt und mit so viel Oxalsäure versetzt, als zur Fällung des Kalkes nöthig ist. Das Filtrat von dem Calciumoxalate wird zur Syrupsconsistenz eingedampft und stehen gelassen. Nach einiger Zeit erhält man ein Krystallmagma, woraus man die Krystalle durch Absaugen trennt. Diese werden in warmem Wasser gelöst, die Lösung durch Thierkohle entfärbt und der freiwilligen Verdunstung überlassen. wobei sich die neue Verbindung in grossen rhombischen Prismen abscheidet. Ihre Zusammensetzung ist die des Rohrzuckers, von dem sie sich aber durch ihren nicht süssen Geschmack mit bitterem Nachgeschmack unterscheidet. Vf. nennt die Substanz *Saccharin*. Das Saccharin ist wenig löslich in Wasser von 15° (13 : 100), leicht löslich in heissem Wasser, woraus es sehr leicht krystallisirt; beim Erhitzen verflüchtigt es sich zum grössten Theile unzersetzt, wird von Salpetersäure von 36°B. kaum angegriffen, löst sich unverändert in conc. Schwefelsäure auf und reducirt die Kupferlösung erst nach längerem Kochen.

Die gegenwärtig fast allgemein angenommene Ansicht, nach welcher die Zucker polyatomige Alkohole sind, stimmt nicht mit der Entstehung dieses Körpers überein. Darnach müsste die Einwirkung des Kalkes auf Glykose in einer Deshydratation bestehen, da sich das Saccharin und die Glucinsäure in ihrer Zusammensetzung von der Glykose nur durch eine gewisse Zahl von Wasseräquivalenten unterscheiden. Nach des Vf's. Ansicht ist der Vorgang vielmehr eine wahre Verseifung, wie die der Fette. (C. r. **89**. 918—22. 1. Dec. 1879.)

v. Podwyssotzki, Beiträge zur *Kenntniss des Emetins*. Aus Ipecacuanha wurden $^1/_2$ bis 1 p. c. reines Emetin erhalten; Krystallblättchen, Schmelzp. 62—65°, löslich in 1000 Thln. Wasser, viel leichter in Aether, Chloroform, Fetten, reagirt stark alkalisch. (Arch. f. exp. Path. **11**. 231; Ber. Chem. Ges. **12**. 2165. 21. Nov. 1879.)

Jul. Jobst und **O. Hesse**, Ueber die *Cotorinden und ihre charakteristischen Bestandtheile*. Die vorliegende ausführliche Untersuchung (Vorläufige Mitth. **77**. 247) hat ergeben, dass sich die beiden Cotorinden in chemischer Beziehung wesentlich von einander unterscheiden, wenn auch für beide ein Gehalt von ein und derselben Säure, der Piperonyls., constatirt werden konnte. Diese Unterschiede betreffen gerade die charakteristischen Stoffe dieser Rinde, indem nämlich die echte Cotorinde Cotoin und Dicotoin enthält, dagegen kein Paracotoin, Leucotin, Oxyleucotin, Dibenzoylhydrocoton und Hydrocotoin, während die Vff. in der Paracotorinde die letzteren fünf Substanzen antrafen, dagegen kein Cotoin und Dicotoin.

Diese Stoffe zerfallen in drei Gruppen, die sich je durch besondere Reactionen auszeichnen, nämlich in die Hydrocotongruppe, Cotoingruppe und Paracotoingruppe.

Der ersteren Gruppe liegt das *Hydrocoton* zu Grunde, ein sechssäuriger Alkohol. Dieser Körper besitzt nun die Eigenschaft, dass er sich mit conc. Salpetersäure blau färbt, indem ein nitrirtes Chinon, das Dinitrocoton, entsteht. Diese Farbenreaction ist in den Hydrocotonderivaten, welche die Verff. in der Paracotorinde auffanden, noch beibehalten, was vielleicht dafür spricht, dass von dem Wasserstoffe der sechs Hydroxylgruppen in dem Alkohol nur ein Theil durch Säure- oder Alkoholreste substituirt ist. Leider gelang

es bis jetzt noch nicht, in diesen Körper Acetyl einzuführen. Um daher die bezügliche Frage zu lösen, wird O. Hesse in dieser Richtung noch weitere Versuche ausführen.

Das Hydrocoton ist polymer zu dem Propylpyrogallol, welchen Körper A. W. Hofmann (78. 247) aus dessen Dimethyläther darstellte, und zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem Hydrocörulignon, ohne indess zu diesem homolog zu sein. Letzteres könnte nur dann der Fall sein, wenn das Hydrocörulignon zwei Atome Wasserstoff mehr enthielte.

Die drei Cotokörper nun, welche vom Hydrocoton deriviren, sind das *Dibenzoylhydrocoton*, $C_{18}H_{22}O_4.2C_7H_6O_2$, *Leucotin* (*Diformyldibenzoylhydrocoton*), $C_{18}H_{20}O_2.\left\{\begin{matrix}2C_7H_5O_2\\2CHO_2\end{matrix}\right.$, *Oxyleucotin* (*Diformylbenzoylprotocatechylhydrocoton*), $C_{18}H_{20}O_2.\left\{\begin{matrix}C_7H_5O_2\\C_7H_5O_4\\2CHO_2\end{matrix}\right.$.

Sämmtliche drei Körper erleiden beim Erhitzen, je nach den obwaltenden Verhältnissen, eine mehr oder weniger starke Umlagerung, namentlich beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd. In dem letzteren Falle wird Cotogenin gebildet, ein phenolartiger Körper, welcher bei längerem Erhitzen unter Wasserstoffentwickelung Protocatechusäure bildet. Der Entstehung dieser Säure geht anscheinend die Bildung des betreffenden Aldehydes voraus.

Bei dieser Umlagerung entstehen aus diesen drei Stoffen Substanzen, die jedenfalls in die Classe der „*Catechine*" gehören, von denen namentlich Gautier (77. 798 u. 78. 303) mehrere untersuchte. Nur entsteht in unserem Falle kein Phloroglucin, sondern Hydrocoton. Letzteres ist ein sechssäuriger Alkohol, während das Phloroglucin ein dreisäuriger ist. Diese Zersetzung erfolgt z. B. bei dem Leucotin in folgender Art:

$$C_{34}H_{32}O_{10} + 5H_2O = C_{18}H_{24}O_6 + C_{14}H_{14}O_5 + 2CH_2O_2.$$

Die **zweite** Gruppe der Cotostoffe umfasst das *Cotoin*, *Dicotoin* und *Hydrocotoin* u. zeichnet sich dadurch aus, dass deren Glieder in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine dunkelbraunrothe Färbung geben, und ferner beim Erwärmen mit conc. Salpetersäure eine blutrothe Lösung, aus welcher sich beim Erkalten ein rothes Harz abscheidet. Dieses Harz, anscheinend eine Nitroverbindung, dürfte ein chinonartiger Körper sein.

Die empirischen Formeln des Cotoins, $C_{22}H_{18}O_6$, und Hydrocotoins, $C_{15}H_{14}O_4$, unterscheiden sich durch $C_7H_4O_2$; man könnte hierdurch versucht sein, das Cotoin für Benzoylhydrocotoin zu halten. Wäre diese Annahme richtig, so müsste aus dem Hydrocotoin durch Einführung der Acetylgruppe in dasselbe ein Körper darzustellen sein, der an Stelle dieses Benzoyls Acetyl enthielte. Nun gelang es zwar, Acetyl in das Molekül des Hydrocotoins einzuführen; allein da das Cotoin selbst 3 Mol. Acetyl aufnimmt, so müssten, wenn das angedeutete Verhältniss wirklich bestände, vom Hydrocotoin thatsächlich 4 Mol. Acetyl aufgenommen werden, während der Versuch lehrt, dass eine derartige Substanz sich nur auf 1 Mol. Acetyl beschränkt. Demnach wird die Annahme, das Cotoin sei Benzoylhydrocotoin, nicht zutreffen können.

Dazu kommt noch ein zweiter Punkt, der nämlich, dass das Hydrocotoin vielleicht die doppelt so grosse Formel besitzt, als oben angegeben wurde. Es könnte dann dasselbe der gemischte Benzoësäureäther eines sechssäurigen Phenols, $C_{14}H_{16}O_6$, sein:

$C_{14}H_{14}O_2\left\{\begin{matrix}(O.C_7H_5O)_2\\(O.CH)_2\end{matrix}\right.$. Diese Frage lässt sich erst dann beantworten, sobald es gelingt, dieses Phenol darzustellen und in seiner Dampfform zu beobachten.

Das Cotoin scheint von einem Phenol zu deriviren, das ebenfalls C_{14} enthält. Allein die bezüglichen Versuche machen es nur wahrscheinlich, dass dieses Phenol ausser mehreren Hydroxylgruppen noch eine Aldehydgruppe, CHO, enthalte. Berücksichtigt man nun, dass in dem Cotoin der Wasserstoff in den Hydroxylgruppen durch je 1 Mol. Acetyl substituirbar ist und dass endlich ein solches Atom Wasserstoff thatsächlich schon durch Benzoyl vertreten ist, so ergiebt sich die Constitution dieser Verbindung zu:

$CHO.C_{14}H_9.\left\{\begin{matrix}3(OH)\\O.C_7H_5\end{matrix}\right.$.

Die **dritte** Gruppe der Cotostoffe ist augenblicklich nur durch *Paracotoin* und *Paracotoinsäure* vertreten. Beide Stoffe färben sich mit concentrirter Salpetersäure gelb bis braungelb.

Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd bildet sich aus Paracotoin, wohl nachdem es vorher in Paracotoinsäure verwandelt wurde, viel Protocatechusäure, braunes Harz und etwas Ameisensäure. Dieses Resultat scheint dafür zu sprechen, dass das Paracotoin ein Derivat der Protocatechusäure ist. Vielleicht ist es ein Aether derselben.

Das Paracotoin liefert beim Kochen mit Kalilauge zwei Stoffe, welche an Piperonal, beziehungsweise an Piperonylsäure erinnern. Es macht dieses Resultat wahrscheinlich, dass das Paracotoin zu diesen Substanzen in irgend welcher Beziehung steht. Die Verff. wurden hierdurch veranlasst, die Cotorinden auf einen Gehalt von Piperonal zu prüfen, doch ergaben die bezüglichen Versuche ein negatives Resultat. Dagegen fanden sie *Piperonylsäure*, die schon vor längerer Zeit von anderer Seite synthetisch dargestellt worden

ist. Die Synthese ist also im vorliegenden Falle der Entdeckung der Substanz im Pflanzenreiche wesentlich vorausgeeilt. Es gelang übrigens, diese Säure zu nitriren, sowie aus derselben Mono- und Dinitromethylenbrenzcatechin darzustellen.

Was ferner das *ätherische Oel* der Paracotorinde betrifft, so glauben die Verff., dass dasselbe verschieden ist von dem betreffenden Oele, das die echte Cotorinde liefert. Damit ist aber nicht ausgeschlossen, dass der eine oder andere Bestandtheil des Paracotoöles doch in dem ätherischen Oele der echten Cotorinde enthalten ist. Es war möglich, das ätherische Oel der Paracotorinde in fünf Körper zu zerlegen, wovon das α- und β-*Coton* Kohlenwasserstoffe sind. Das eine Oel hiervon dreht die Ebene des polarisirten Lichtes stark nach rechts, das andere schwach nach links. Die übrigen drei Stoffe erwiesen sich als sauerstoffhaltig und zwar das α-*Cotol* nach der Formel $C_{15}H_{24}O$ zusammengesetzt, während dem β- und γ-Cotol die gemeinschaftliche Formel $C_{28}H_{40}O_2$ zukommt. Das α-Cotol erinnert einigermaassen an Cubebenöl, womit es auch isomer ist. Da bebehauptet wurde, der Cubebencampher sei ein Hydrat des Cubebenöles, so haben die Vff. versucht, eine analoge Verbindung aus dem α-Cotol darzustellen. Doch führte dieser Versuch nicht zu dem gewünschten Resultate.

Zwischen α-, β- und γ-Cotol besteht anscheinend ein inniger Zusammenhang, der vielleicht in der folgenden Gleichung einen Ausdruck findet:

$$2C_{15}H_{24}O + 6O = \underset{\alpha\text{- und }\beta\text{-Cotol.}}{C_{28}H_{40}O_2} + 2CH_2O_2 + 2H_2O$$

Thatsache ist nun, dass in einem längere Zeit an der Luft aufbewahrten Paracotoöle erhebliche Mengen Ameisensäure nachgewiesen werden konnten. Angenommen, das α-Cotol sei wirklich die Quelle für diese Säure, so würde es dann sicher nicht überraschen, wie der bleibende Rest des α-Cotols sich in zweifacher Weise aneinander lagert, das eine Molekül β-Cotol, das andere Molekül γ-Cotol bildend.

Bei diesen fünf Oelen haben die Vff. eine hervorragende *physiologische Wirkung* nicht wahrnehmen können. Sie müssen daher annehmen, dass die bezügliche Wirkung bei der Paracotorinde fast ausschliesslich dem *Paracotoin* zukommt, während solche bei der echten Cotorinde dem *Cotoin* zukommen würde. Allerdings haben sie im letzteren Falle das ätherische Oel nicht weiter untersucht, allein der Umstand, dass das Cotoin alle die vorzüglichen Eigenschaften besitzt, welche der echten Cotorinde in ihrer Heimath beigelegt werden, nöthigt zu der Annahme, dass dieses ätherische Oel in der angedeuteten Richtung keinen besonderen Werth hat.

Mit Bezug auf die quantitativen Verhältnisse der vorliegenden Stoffe sind für den Arzt nur zwei Cotokörper beachtenswerth, nämlich das Paracotoin und Cotoin. Beide Stoffe haben sich als Heilmittel gut bewährt u. lassen sich nach den jetzigen Erfahrungen beliebige Quantitäten davon darstellen, da Amerika den europäischen Markt mit erheblichen Mengen des betreffenden Rohstoffes versehen hat. (Ann. **199**. 17—96. Oct. [9. Juni.] 1879.)

A. Bleunard, Ueber die *Constitution des Hirschhorns*. 50 g Hirschhorn wurden nach Schützenberger's Methode in einem Autoclavon mit 150 g Barythydrat 48 Stunden lang auf 150° erhitzt. Hierbei entstanden, wie bei der gleichen Behandlung des Eiweisses Ammoniak, Bariumacetat, -Oxalat und -Carbonat, und ausserdem ein als „fester Rückstand“ bezeichnetes Gemenge. Die Analyse des Hirschhorns ergab 45,03—44,9 C, 7,3—7,0 H, 16,01—15,5 N, 2,4—2,3 Asche. — 100 Thle. Hirschhorn gaben 2,7 Ammoniak, 3,0 Kohlensäure, 3,2 Oxalsäure, 1,2 Essigsäure. — Der feste Rückstand betrug 95 p. c. und gab bei der Analyse 44,8—44,5 p. c. C, 7,5—7,45 H, 13,9—13,8 N und 0,37 Asche. Diese Resultate lassen sich durch die Gleichung:

$$C_{168}H_{302}N_{47}O_{86} + 13H_2O = 7NH_3 + 3CO_2 + C_2H_4O_2 + 1{,}5C_2H_2O_4 + C_{150}H_{300}N_{40}O_{85}$$

ausdrücken. Vergleicht man diese Formel mit der Zersetzungsgleichung des coagulirten Eiweisses (Schützenb.):

$$C_{192}H_{309}N_{53}O_{60} + 48H_2O = 13NH_3 + 3C_2H_2O_4 + 3CO_2 + 3C_2H_4O_2 + C_{177}H_{348}N_{40}O_4$$

so lässt sich daraus Folgendes schliessen:

1. Das Hirschhorn ist ein niederes Homologe des coagulirten Hühnereiweisses; denn betrachtet man nur die festen Rückstände von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}N_2O$, so ist n für Hühnereiweiss = 9, für Hirschhorn = 7,5. — 2. Das Hirschhorn ist wasserreicher, denn zum Uebergange in Amidokörper braucht es weniger Wasser. — 3. Auch hier findet sich die von Sch. hervorgehobene Relation: jedes Mol. Kohlensäure und Oxalsäure entspricht nahezu 2 Mol. Ammoniak, und Essigsäure und Oxalsäure entstehen nahezu in gleichen Aequivalenten. (C. r. **89**. 953—54. 2. Dec. 1879. Paris, Schützenberger's Laborat., Coll. de France.)

5. Physiologische, geologische und pharmaceutische Chemie.

E. v. Jarmersted, Ueber das *Scillain*. Dies ist ein stickstofffreies Alkaloid aus der Meerzwiebel (Urginea Scilla, Steinh.): 1—2 mg tödten Hunde und Katzen. (Arch. f. exp. Path. **11**. 22; Ber. Chem. Ges. **12**. 2165. 21. Nov. 1879.)

Arm. Gautier, Ueber das *Chlorophyll*. Zur Darstellung reinen Chlorophylls wurden Spinat- und Kressenblätter im Mörser mit etwas Soda verrieben und dann ausgepresst. Der Rückstand wurde in Alkohol vertheilt auf 55° C erwärmt und von Neuem ausgepresst, worauf man den Presskuchen mit Alkohol auf 83° erwärmte, um Chlorophyll, Wachs, Fett und Farbstoff zu lösen. Die Flüssigkeit wurde filtrirt und mit frisch ausgeglühter Thierkohle in Berührung gebracht, welche nach vier bis fünf Tagen den grünen Farbstoff absorbirt hatte. Die Flüssigkeit erschien grünlich oder bräunlich gelb und enthielt alle Verunreinigungen. Sie wurde abgegossen, die Kohle in ein grosses mit Baumwolle verstopftes Extractionsrohr gebracht und mit Alkohol von 65° C gewaschen. Dieser zog eine gelbe, krystallinische Substanz aus, welche bereits als Begleiter des Chlorophylls bekannt ist und in naher Beziehung zu diesem zu stehen scheint. Hierauf übergoss man die Kohle mit Aether oder besser Petroleumäther, worin sich das Chlorophyll mit dunkelgrüner Farbe löste; durch Abdunsten im Dunkeln erhielt man es im krystallisirten Zustande. Die Krystalle sind kleine abgeplattete Nadeln, einzelne bis $^1/_2$ cm lang, von weicher Consistenz, im frischen Zustande intensiv grün, später gelblich oder bräunlich grün. Bei rascherer Krystallisation bilden sich schwärzliche aus mikroskopischen Nadeln bestehende Massen. Die Krystalle scheinen dem monoklinischen System anzugehören. Selbst im zerstreuten Lichte werden sie bald gelblich grün und entfärben sich allmälig immer mehr und mehr.

Vergleichende Versuche ergeben, dass man das Chlorophyll dem *Bilirubin* an die Seite stellen kann. Wie dieses löst es sich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, (Benzol) und scheidet sich daraus bald amorph, bald krystallinisch ab; es wird den meisten Lösungsmitteln durch Thierkohle entzogen, welche es an Aether wieder abgiebt. Es verhält sich wie das Bilirubin als schwache Säure und giebt mit den Alkalien lösliche, unbeständige, mit allen übrigen Basen unlösliche Salze. Die alkalischen Lösungen des Chlorophylls verändern und oxydiren sich wie die des Bilirubins im Lichte rasch. Beide Substanzen geben zahlreiche gelb, grün, roth und braun gefärbte Derivate. Endlich können sich beide mit nascirendem Wasserstoff direct verbinden. Doch ist hiermit die Analogie noch nicht abgeschlossen. Wenn man Chlorophyll mit concentrirter warmer Salzsäure digerirt, so spaltet es sich (wie Fremy gezeigt hat) in zwei Substanzen: die eine giebt eine schöne blaugrüne Lösung, die andere bleibt ungelöst, löst sich aber in warmem Alkohol und Aether mit brauner Farbe und kann sich daraus krystallinisch abscheiden (*Phylloxanthin*). Die in Salzsäure gelöste Substanz (Fremy's *Phyllocyaninsäure*) lässt sich durch Neutralisation der Säure abscheiden und giebt eine olivengrüne in Alkohol und Aether lösliche Masse, welche sich mit Basen zu Salzen verbindet: die Alkalisalze sind löslich, die Erdsalze grün oder braun: Nach vorläufigen Analysen scheint diese Substanz die Zusammensetzung $C_{19}H_{22}N_2O_3$ zu haben. Das Bilirubin hat die Formel $C_{16}H_{18}N_2O_3$. — Schmilzt man Chlorophyll mit concentrirtem kaustischen Kali, so spaltet es sich in zwei Theile, von denen sich der eine mit Kali verbindet, während sich der andere in Form einer rothbraunen in heissem Wasser löslichen Masse abscheidet. Bei höherer Temperatur tritt tiefer gehende Zersetzung ein und es entwickeln sich alkalische Dämpfe und ein sehr unangenehmer Geruch tritt auf; aber in keiner Phase dieser Wirkung erhält man Substanzen, welche nach dem Sättigen des Alkali's Eisensalze blau, schwarz oder grün färben, eine Beobachtung, welche die Annahme Hlasiwetz's ausschliesst, nach welcher der grüne Farbstoff der Pflanzen von dem Quercetin oder analogen Körpern, verbunden mit einer Spur Eisen, abstammt. Im Widerspruch mit dem, was von Verdeil, Pfaundler u. A. gesagt ist, dass das Chlorophyll absolut frei von Eisen ist. Es schmilzt beim Erhitzen, bläht sich auf, stösst saure Dämpfe aus, giebt eine sehr leichte, schwer verbrennliche Kohle und hinterlässt 1,7 bis 1,8 p. c. weisse Asche, welche alkalische Phosphate, etwas Magnesia, eine Spur Kalk und Sulfate, aber absolut kein Eisen enthält.

Der Verf. sieht sich zur Veröffentlichung dieser noch unabgeschlossenen Arbeit durch die Mittheilung Hoppe-Seyler's (**79**. 633.) veranlasst, und ist der Meinung, dass das sogenannte *Chlorophyllan* der Chlorophyllfarbstoff selbst ist. Das Verhalten beider und die Zusammensetzung stimmen annähernd überein: H.-S. fand 73,4 C, 9,7 H, 5,62 N, 9,57 O und 0,34 Mg. Verf. fand für das krystallisirte Chlorophyll 73,97 C, 9,80 H, 4,15 N, 10,33 O und 1,75 Asche. Die Differenz beider Analysen erklärt sich vielleicht daraus, dass die des Verf. sich auf ein Präparat bezieht, welches an der Luft gelegen hatte und bereits die für eine beginnende Oxydation charakteristische bräunlich grüne Färbung angenommen hatte. Wenn sich die Identität beider bestätigt, so beansprucht Verf. die Priorität der Entdeckung des krystallisirten Chlorophyllfarbstoffes, da er in der Sitzung der Chemischen

Gesellschaft zu Paris am 20. Juli 1877 eine Probe davon vorgezeigt hat, welche nachher $^1/_2$ Jahr lang in der Pariser Ausstellung geblieben ist (C. r. **89**. 861. [17.*] Nov. 1879.)

E. Schulze und **J. Barbieri**, Ueber die *Eiweisszersetzung in Kürbiskeimlingen.* Ausführlicher Bericht. (Journ. f. pr. Chem. [N. F.] **20**. 385—418. C.-Bl. **78**. 437 und 648.)

L. Jolly, Ueber die *Vertheilung der Phosphate in den Muskeln und Sehnen* (vgl. **79**. 360 u. 790). Vf. fand in 100 Thln. Muskel:

	Kalbfleisch	Mageres Ochsenfl.	Fettes Ochsenfl.
Alkalische Phosphate	0,971	0,201	1,201
Phosphors. Kalk	0,099	0,060	0,350
„ Magnesia	0,135	0,093	0,430
„ Eisen	0,042	0,040	0,065
Summe	1,247	0,394	2,046

Der Unterschied zwischen magerem und fettem Ochsenfleische ist fast gleich 1 : 6. In allen Fällen sind die Alkaliphosphate in reichlichster Menge vorhanden.

Vf. fand ferner in 100 Thln. getrockneter Sehnen:

	Kalb	Ochse
Alkalische Phosphate	0,480	0,185
Phosphors. Kalk	0,048	0,396
„ Magnesia	0,060	0,136
„ Eisen	0,110	0,061
Summe	0,698	0,776

Obgleich die Gesammtmenge zwischen Kalb und Ochs wenig differirt, zeigen sich Unterschiede in Betreff der einzelnen Phosphate: beim Kalbe dominiren die alkalischen und das Eisenphosphat, beim Ochsen die Erdphosphate. (C. r. **89**. 958—59. 2. Dec. 1879.)

A. Annuschatt, *Bleiausscheidung durch den Harn.* Eine Patientin, welche an chronischer Bleivergiftung litt, schied täglich 2,5—3,6 mg Blei durch den Harn aus. (Arch. f. exp. Path. **10**. 261; Ber. Chem. Ges. **12**. 2164. 21. Nov. 1879.)

E. Stadelmann, Ueber *Umwandlung der Chinasäure in Hippursäure im Organismus bei Säugethieren.* Bei Fleischfressern findet nach Chinasäurefütterung keine Hippursäurebildung statt; bei Pflanzenfressern geht ein Theil in Hippursäure über. (Arch. für exp. Path. **10**. 317; Ber. Chem. Ges. **12**. 2165. 21. Nov. 1879.)

Th. Görges, Ueber die *unter physiologischen Bedingungen eintretende Alkalescenz des Harns.* Vf. beobachtete, wie Bence Jones, dass nach jeder Mahlzeit eine Abnahme des Säuregrades eintrat. Bei animalischer und gemischter Kost ging nach zwei Stunden die saure Reaction regelmässig in eine alkalische über. (Arch. f. exp. Path. **11**. 156; Ber. Ch. Ges. **12**. 2165. 21. Nov. 1879.)

L. Lewin, Ueber die *Zersetzung trisulfocarbonsaurer Alkalien im Thierkörper.* Wird durch eine Lösung des Kalium- oder Natriumtrisulfocarbonats ein Kohlensäurestrom geleitet, so bildet sich neben kohlensaurem Alkali freier Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff nach der Gleichung:

$$S{=}C\begin{cases}SK\\SK\end{cases} + CO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = K_2CO_3 + H_2S + CS_2.$$

Bei Untersuchung der Giftwirkung der Trisulfocarbonate setzte Vf. voraus, dass die Umwandlung dieser Verbindungen im lebenden Blute in ähnlicher Weise vor sich gehen würde, wie ausserhalb des Thierkörpers, da die Bedingungen zum Zustandekommen derselben in den reichlichen Kohlensäurequellen des Blutes und der Gewebe gegeben seien. Der sich erst im Körper bildende Schwefelwasserstoff müsste dann den Sulfhämoglobinstreifen zeigen. Setzte Vf. zu todtem Blute Kaliumtrisulfocarbonat, so reichte die für gewöhnlich in demselben vorhandene Kohlensäure nicht aus, um das Auftreten dieses Absorptionsstreifens resp. die Entwickelung von Schwefelwasserstoff alsbald zu veranlassen, dies trat erst nach 12—24 Stunden ein. Leitete Vf. aber durch solches Blut nur kurze Zeit Kohlensäure hindurch, so wurde das bis dahin helle Blut bald dunkler, rothbraun, roch nach Schwefelwasserstoff, zeigte einen Absorptionsstreifen zwischen 38 und 40 und statt der beiden Hämoglobinstreifen trat das Reductionsband auf. Auch bei Kaninchen, denen Vf. 6,0 g einer 50 p. c. Lösung von Kaliumtrisulfocarbonat in den Magen oder 5,0 g

derselben Lösung subcutan oder 0,5 g in die Jugularvene injicirte, schwärzte sich nach je 25,5 und 2 Minuten ein vor die Nasenöffnung gehaltenes Bleipapier; dann trat Dyspnoe ein, die Extremitäten wurden paretisch, während die Sensibilität am ganzen Körper erhalten blieb, und nach einer halben Stunde starben die Thiere asphyktisch. Nach Injection in die Jugularvene trat der Tod bereits nach 3 Minuten unter klonischen und tonischen Krämpfen ein. Das sogleich nach dem Tode dem Herzen entnommene Blut aller dieser Versuchsthiere zeigte einen schwachen Absorptionsstreifen zwischen 38—39 der Scala, der durch Alkalien und durch Reductionsmittel nicht verändert wurde. Die Begründung dafür, dass dieses spectroskopische Verhalten eine Folge des abgespaltenen Schwefelwasserstoffs, nicht des Schwefelkohlenstoffs sei, s. im Orig. (Virch. Arch. **76**, 452; Med.-C.-Bl. **17**, 857—58. 22. Nov. 1879. Berlin, Pharmac. Inst.)

O. Loew, Ueber die *Quelle der Hippursäure im Harne der Pflanzenfresser*. Ergänzung, Bemerkungen und Beobachtungen zu **79**. 442. (J. pr. Chem. [N. F.] **20**, 476—79. Ende Nov.)

C. Binz und **H. Schulz**. *Die chemische Ursache der Giftigkeit des Arsens*. Die Vff. führen dieselbe auf die oxydirenden und reducirenden Wirkungen der Arsen-, resp. arsenigen Säure auf Eiweisskörper zurück und vergleichen beide in dieser Beziehung mit den entsprechenden Oxyden des Stickstoffs. (Br. Chem. Ges. **12**, 2199—2202. 9. Dec. [Oct.] 1879. Bonn.)

H. Nietner und **K. Zimmermann**, Ueber das *Kohlenoxyd als Mittel zur Conservirung von Fleisch*. Unter O. Liebreich's Leitung haben Vff. die Angaben von Br. Hunt und Gamgee, von St. Mierzinski, welche Kohlenoxydgas zur Conservirung von Fleisch empfohlen haben, einer experimentellen Prüfung unterzogen und trotz Anwendung aller Cautelen CO nicht antiseptisch wirken sehen. Sie schliessen also, dass das Kohlenoxydgas die Fermente, welche vor der Conservirung schon in dem Fleische gewesen waren, nicht zu zerstören oder doch ihre Wirkung, Gährung oder faulige Zersetzung hervorzurufen, nicht zu verhüten vermag. (D. Kl. Wochenschr., durch Med.-C.-Bl. **17**. 880. Berlin, Pharmacol. Inst.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

E. Reichardt. *Untersuchung von Erdproben eines Gottesackers auf thierische Zersetzungsproducte*. Der betreffende Gottesacker sollte, nachdem er 25—30 Jahre verlassen worden war, bebaut werden, weshalb eine Untersuchung desselben angeordnet war. Es wurden 10 Proben von der Oberfläche an bis 2 m tief entnommen. Die Stickstoffbestimmung ergab in der tiefsten Schicht 0,14 p. c. und von da ab nach oben fast regelmässig steigend bis 0,28 p. c. Stickstoff. Die Proben wurden ferner trocken erhitzt und die Destillationsproducte geprüft. Anfangs entwich Wasser, dann Ammoniak und zuletzt trat entschieden und unzweideutig der Geruch nach Thieröl auf, was zu der Annahme berechtigt, dass der Boden in der That durch thierische Substanzen verunreinigt war. Zur Vergleichung wurden andere humusreiche Erden derselben Prüfung unterworfen, doch trat hier stets nur der bekannte Geruch nach torfähnlichen Substanzen hervor, und Ammoniak war kaum durch die schärfsten Reagentien nachzuweisen (Arch. Pharm. [3] **15**. 421—26. Ende Nov. 1879. Jena.)

Delesse, *Kohlensäureexplosion in einer Steinkohlengrube*. Eine solche fand am 28. Juli vor. J. in dem Steinkohlenbergwerk zu Rochebelle (Gard) statt. Es wurden zwei auf einander folgende kurze Detonationen ohne Flamme vernommen, welche durch eingeschlossene comprimirte Kohlensäure bewirkt worden waren. Drei Arbeiter wurden getödtet und im Laufe des Tages verbreitete sich das Gas fast durch das ganze Bergwerk, so dass die Lampen überall verlöschten. Bei der Explosion, welche am Ende einer Galerie stattgefunden hatte, war diese auf eine Strecke von 9 m vollständig mit den Bruchstücken verstopft. Vf. schätzt die Menge des ausgebrochenen Gases auf 4596 cbm (im Maximum). Die Kohlensäureentwickelung dauerte noch nach dem Ereigniss fort. Als Ursache glaubt der Vf. ein in der Nähe gelegenes Pyritlager annehmen zu dürfen, welches eine geschichtete Masse im oberen Trias bildet und in vollkommener Zersetzung begriffen ist. Ohne Unterlass wurden hier Mengen von Schwefelsäure gebildet, welche von den Tagewässern gelöst und in die Tiefe abgeführt werden. Hier können sie recht wohl mit dem jurassischen Kalkstein zusammentreffen und Kohlensäure entbinden, welche durch Spalten fortgetrieben bis in die Steinkohlen gelangt ist. (C. v. **89**. 814—17. [17*] Nov.)

Dumas bemerkt zu der vorstehenden Mittheilung von Delesse, dass die dort gegebene Erklärung ganz wahrscheinlich ist. Nimmt man an, dass 2000 cbm oder 4000 kg Kohlensäure eingeschlossen waren, so genügen ungefähr 8000 kg Kalkstein und 6000 kg Schwefelsäure zu ihrer Entwickelung. In Anbetracht der grossen Oberfläche, welche der vielfach zerklüftete Pyrit der eindringenden Luft darbietet, hat die Bildung einer solchen Menge Schwefelsäure nichts Ueberraschendes (C. v. **89**. 817. [17*] Nov.)

7. Analytische Chemie.

Clemens Zimmermann, Zur *Scheidung der Schwermetalle der Schwefelammoniumgruppe.* Dieselbe beruht auf der Anwendung des *Rhodanammoniums.*

1. *Scheidung des Zinks von Co. Ni, Fe, Mn u. U.* Versetzt man eine Zinkoxydsalzlösung mit secundärem Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction der Flüssigkeit und fügt dann Rhodanammoniumlösung zu, so löst sich der vorher entstandene Niederschlag von basischem Zinkcarbonat wieder völlig auf; das gleiche Verhalten zeigen Nickel- u. Cobaltoxydulsalze; Mangano-, Ferro- und Ferrisalze werden dagegen, mit Natriumcarbonat zur Fällung gebracht, durch zugefügtes Rhodanammonium nicht mehr gelöst. Uranisalze lösen sich schon im geringsten Ueberschusse von Natriumcarbonat und werden durch Schwefelcyanammonium nicht weiter alterirt. Behandelt man auf solche Weise erhaltene Lösungen resp. Niederschläge mit Schwefelwasserstoffgas, so erhält man die Schwefelverbindungen obiger Metalle als Niederschläge, nur Uranisalze werden nicht gefällt, sondern die Lösungen derselben lediglich dunkler gefärbt. Das Rhodanammonium spielt also bei allen diesen Reactionen nur die Rolle eines Ammoniumsalzes. — Anders gestaltet sich der Vorgang, sobald man die ursprünglichen Metallsalzlösungen mit Natriumcarbonat nur möglichst neutralisirt, bis eben ein geringer Niederschlag entsteht und dann, nach Zusatz von Schwefelcyanammoniumlösung, Schwefelwasserstoffgas einleitet. Es wird in diesem Falle lediglich das Zink als Schwefelzink gefällt, während die übrigen Metalle der Schwefelammoniumgruppe in Lösung bleiben, indem die gebildete Rhodanwasserstoffsäure, eine Säure, die stärker als Essigsäure ist, die Bildung ihrer Schwefelverbindungen verhindert; auf diesem Verhalten der Zinkoxydsalze nun beruht des Vfs. Methode der Scheidung des Zinks von Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel und Uran. Man setzt zu der Lösung vorsichtig secundäres Natriumcarbonat genau bis zur völligen Neutralität, fügt dann überschüssiges Rhodanammonium hinzu, erwärmt auf 60—70° u. leitet einen mässigen Strom H_2S bis zur Sättigung ein. Hierauf lässt man bei mässiger Wärme stehen, bis sich alles Schwefelzink abgesetzt hat, wäscht den Niederschlag mit H_2S- und rhodanammoniumhaltigem Wasser, trocknet und glüht entweder nach H. Rose im H-strom, oder verwandelt es nach einer dem Verf. von **Volhard** privatim mitgetheilten Methode in Zinkoxyd, indem man es in HCl löst, in einer gewogenen Platinschale eindampft, reines alkalifreies *Quecksilberoxyd* zusetzt, wieder zur Trockne dampft und glüht. Das Chlorid wird hierdurch scharf in Oxyd umgewandelt. In dem Filtrat vom ZnS zerstört man die Rhodanverbindungen durch allmäligen Zusatz von Salpetersäure unter Erwärmen.

2. *Scheidung des Eisens von Ni und Co.* Die gemischte Lösung wird mit überschüssigem Rhodanammonium und dann mit Natriumcarbonat versetzt, bis die vorher entstandene blutrothe Farbe des Eisenrhodanids verschwindet. Hierdurch wird alles Eisen, dagegen kein Cobalt und Nickel gefällt. Der Niederschlag wird mit heissem rhodanammoniumhaltigen Wasser ausgewaschen etc. Das Filtrat wird ebenso wie oben behandelt.

3. *Scheidung des Eisens vom Uran.* Die gemischte Lösung der beiden (Oxyd-!) Salze wird kochend mit überschüssigem Rhodanammonium und dann mit Natriumcarbonat versetzt, bis die blutrothe Farbe verschwunden ist. Der Niederschlag von Eisenoxyd ist Uranfrei, die Lösung enthält keine Spur von Eisen. In letzterer wird mittels Salpetersäure das Rhodan zerstört und durch Schwefelammonium das Uran als Oxysulfuret gefällt. Dieses wird gekocht (Remelé **66**. 609), wodurch es sich in Schwefel und Uranoxydul zersetzt, dann filtrirt, getrocknet und geglüht.

4. *Fällung des Uranoxyds mittels Ammoniak.* Dies kann geschehen, wenn in der Lösung keine fixen Alkalien sind. Verf. fand, dass hierbei der Grad der Verdünnung von Einfluss ist, insofern in sehr verdünnten Lösungen kein Niederschlag mehr entsteht. Die Fällung erfolgt jedoch nach Zusatz von Salmiak. (Ann. **199**. 1—16. 8. Oct. [27. Juli] 1879. München, Akad. Labor.)

Th. Willm, Ueber *Bestimmung des Chroms als Chromoxyd.* Wenn man hier zu grosse Zahlen erhält, so rührt dies von der Einwirkung der Luft beim Glühen des Oxydes im Tiegel her, wodurch sich etwas Chromsäure bildet (Br. Chem. Ges. **12**. 2172. 21. Nov. Russ. phys.-chem.-Ges.)

Ph. Dirvell. Neue Methode zur *Trennung von Cobalt und Nickel.* Dieselbe gründet sich auf folgende Thatsachen: 1. Wenn man eine wässrige Lösung von Cobaltnitrat oder sulfat mit einem Ueberschusse einer kalt gesättigten Lösung von Phosphorsalz versetzt, die mit einer nicht nach Ammoniak riechenden Lösung von Ammoniumcarbonat gemischt ist, so entsteht ein bläulicher Niederschlag. Erhitzt man das Gemenge langsam, so entweicht zuerst das überschüssige Aequivalent Kohlensäure; darauf bemerkt man bald einen ammoniakalischen Geruch. In diesem Momente hört man auf mit Erhitzen und setzt 2—3 ccm Ammoniak hinzu. Der Niederschlag löst sich zum grössten Theil und man braucht nur langsam wieder bis 100° zu erwärmen, um einen schön purpurrothen Niederschlag zu erhalten, welcher sich rasch setzt. Die Zusammensetzung desselben ist $NH_4O,2\,CoO,PO_5 + 2\,HO$.

Er verliert bei 110° kein Ammoniak und geht bei Rothglühhitze in das Pyrophosphat $2\,CoO, PO_5$ über.

2. Eine Lösung der entsprechenden Nickelsalze, auf dieselbe Weise behandelt, giebt nur eine rein blaue Flüssigkeit, welche sich beim Erwärmen nicht trübt.

3. Mischt man die beiden eben genannten Reagentien im Ueberschusse mit einer Lösung, welche Cobalt und Nickel enthält, so erhält man, wenn man wie vorgeschrieben verfährt, den rothen Niederschlag von Ammoniumcobaltphosphat, während die blaue überstehende Lösung alles Nickel enthält. Man kann auf diese Weise Cobalt im käuflichen Nickel nachweisen. Für die quantitative Trennung beider Metalle verfährt man folgendermassen: 1. 30 g Phosphorsalz werden kalt in 250 g Wasser gelöst. 2. 30 g verwittertes kohlensaures Ammoniak, zu Staub zerfallen, werden in ebensoviel Wasser gelöst und die Lösung mit Kohlensäure gesättigt, bis zum Verschwinden des ammoniakalischen Geruchs. — Nachdem beide Oxyde auf bekannte Weise niedergeschlagen sind, werden sie durch Wasserstoff reducirt und gewogen. Dann löst man sie in Salpetersäure und verdampft im Wasserbade zur Trockne. Den Rückstand nimmt man mit etwa 50 ccm Wasser auf und fügt dreissigmal so viel Phosphorsalz hinzu, als die beiden Metalle wogen, ausserdem ein dem Phosphorsalz gleiches Volum Ammoniumdicarbonat. Man verfährt nun so, wie oben unter 1. beschrieben, und schüttelt dabei das Gefäss, welches die Mischung enthält, häufig um, besonders nach dem Zusatze des Ammoniaks. Wenn etwa durch Unaufmerksamkeit ein Theil der blauen Nickellösung auf der Glaswand eingetrocknet und dadurch die Fällung von etwas Nickel bewirkt worden war, so erkennt man dies leicht an der blasseren Farbe des Niederschlages. (Man kann denselben, um die Farbe besser zu beurtheilen, mit feuchtem phosphorsauren Ammonium-Cobaltoxydul, welches man in einer Flasche aufbewahrt, vergleichen.) In diesem Falle decantirt man die klare blaue Flüssigkeit, löst den rothen Niederschlag in der genau nöthigen Menge verdünnter Phosphorsäure (es ist sogar vorzuziehen, etwas davon ungelöst zu lassen) und kocht wieder mit Ammoniumdicarbonat und Ammoniak. — In allen Fällen wird der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet oder geglüht; 100 Theile des geglühten Niederschlages entsperchen 40,4 Th. Cobalt. Die blaue Lösung wird durch Schwefelwasserstoff gefällt, das Schwefelnickel in einem Tiegel mit Schwefel geglüht und gewogen. — Das Verfahren ist bequem und rasch: es erfordert nicht mehr als höchstens zwei Stunden Zeit.

Nach einer Beobachtung von **Pisani**, in dessen Laboratorium Vf. diese Versuche ausgeführt hat, kann man das Ammoniumcarbonat durch -Acetat ersetzen, welches man sich einfach durch Essigsäure von 8° mittels Ammoniak bereitet. Man nimmt 2 ccm dieser Lösung auf 0,050 g Cobalt und 5 ccm Phosphorsalz. Zur Abschätzung der Cobaltmenge in einer Lösung kann Folgendes als Anhaltepunkt dienen: eine rosa Lösung enthält mehr Cobalt als Nickel, eine braune gleichviel von beiden, eine schmutzig grüne 1 Th. Cobalt und 3 Th. Nickel, eine grüne 1 Th. Cobalt und 4 Th. Nickel oder mehr. Im ersten Falle misst man die Menge des Acetats und Phosphats so ab, als wenn es Cobalt wäre; im letzten so, als wenn die Flüssigkeit nur $^1/_4$ davon enthielte. Nachdem man die Mischung der Metallsalze, mit dem Phosphat und Acetat einige Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, setzt man etwas Ammoniak zu und erhitzt von Neuem; nach Verlauf einer Viertelstunde ist alles Cobalt gefällt. Hat der Niederschlag nicht die gewünschte Farbe, so verfährt man wie oben angegeben. (C. r. **89**. 903—5. [24*] Nov. 1879.)

E. Meissl, Ueber den *reducirenden Zucker im Rohzucker* und die *Bestimmung des Invertzuckers.* (Ztschr. d. Ver. f. Rübenz.-Ind. **16**. 1034—55. Nov. [Sept.] Wien.)

B. Corenwinder und **G. Contamine**, *Prüfung des käuflichen Kalis.* Man übersättigt die Lösung mit Salzsäure, versetzt, ohne sich um vorhandene Schwefel-, Kiesel- und Phosphorsäure zu kümmern, mit einer hinreichenden Menge Platinchlorid und dampft im Wasserbade zur Trockne. Den Rückstand digerirt man mit Aether-Alkohol bei 95°, wäscht ihn auf dem Filter mit derselben Flüssigkeit vollkommen aus und löst dann ebenfalls auf dem Filter das Kaliumplatinchlorid mit siedendem Wasser. Andererseits erhitzt man eine wässerige Lösung von Natriumformiat zum Sieden und versetzt damit allmälig die das Platinsalz enthaltende Lösung. Bald scheidet sich das Platin als schwarzes Pulver ab, welches man wäscht, trocknet und glüht. Aus dem Gewichte desselben berechnet man das Kali. Diese Methode ist rasch und genau; sie erspart die vorgängige Abscheidung der Schwefel-, Phosphor- und Kieselsäure. Die Vff. besprechen in ihrer ausführl. Arbeit, von dem Obiges nur ein Auszug ist, die anzuwendenden Vorsichtsmaassregeln, sowie den Fall, dass das käufliche Kali ein alkalisches Phosphat enthält. (C. r. **89**. 907—8. [24.*] Nov. 1879.)

P. Derome, *Trennung der Phosphorsäure von Eisenoxyd und Thonerde.* Die Substanz wird mit ihrem 5- bis 6fachen Gewichte trocknem Natriumsulfat zehn Minuten lang möglichst stark erhitzt und nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, welches das überschüssige Sulfat und die Phosphorsäure in Form dreibasischen Natriumphosphates löst. Die Bestimmung erfolgt nach bekannten Methoden. (C. r. **89**. 952—53. 2. Dec. 1879.)

C. A. M. Balling, Ueber die *Methode der Goldscheidung durch Quartation mit Zink.*

Die Methode von Jüptner (78. 695) erscheint für den ersten Augenblick sehr vortheilhaft und billig, denn sie beansprucht wenig Zeit und man bedarf keines Muffelofens, bez. erspart man sich die Beheizung desselben; bei der Ausführung der Probe in der angegebenen Weise begegnete Vf. aber einigen Uebelständen, welche dieselbe der gewöhnlichen Quartationsmethode mit Silber nachsetzen.

Das Zusammenschmelzen des Zinks mit der Goldsilber- oder Goldkupferlegur in einer Tute vorzunehmen, ist nicht nur unbequem, sondern auch zeitraubend, erfordert auch einen gewissen Aufwand an Brennmaterial, und man hätte von der Anwendung des Zinks gar keinen Vortheil; das Zusammenschmelzen der Metalle in einem Porcellantiegel hat jedoch auch seine Nachtheile. Nimmt man die Schmelzung in einem offenen Tiegel u. ohne Colophoniumdecke vor, so ist eine Oxydation des Zinks nicht zu vermeiden, und das Oxydhäutchen hindert ein Zusammenfliessen der Metalle, das Colophonium aber schmilzt sehr bald, die entweichenden Dämpfe entzünden sich und das Colophonium brennt oft fort, ehe noch die Metalle zusammenschmelzen konnten; im bedeckten Porcellantiegel wird das Colophonium ebenfalls sehr bald verflüchtigt, an dem Deckel und am oberen Rande der Innenseite des Tiegels setzt sich Kohlenstoff ab, kleine Flitterchen davon fallen in den Tiegel zurück, bleiben an der Oberfläche der ohnehin nicht leicht schmelzbaren Legur haften und verunreinigen dieselbe, was namentlich bei dem folgenden Auflösen in Salpetersäure deshalb unangenehm ist, weil die feinen Kohlentheilchen in der Lösung zum grossen Theile suspendirt bleiben, dieselbe trüben und sich doch nie ganz fortwaschen lassen. Das Auflösen der Legirung im Tiegel selbst und das Abdecantiren der Lösungs- und der Waschflüssigkeiten daraus muss sehr vorsichtig ausgeführt werden, wenn es gelingen soll, wobei wieder die mitgehenden Kohlentheilchen störend auftreten, denn man weiss nicht immer recht, ob diese fortschwimmenden Partikelchen die Kohle oder ganz feine Goldtheilchen sind. Um eine homogene Legirung zu erhalten, muss ein Vielfaches an Zink inquartirt werden; Verf. ist mit dem Zusatze an Zink nach und nach bis auf das $2^1/_2$ fache herabgegangen und hat beobachtet, dass man bei dem dreifachen Gewichte des angewendeten Zinks keine völlig gleichartige Legur mehr erhält, ja hier schon nicht, noch weniger aber bei einem geringeren Zinkzusatze eine völlige Aufnahme der edlen Metalle stattfindet; hierzu hat allerdings die niedrige Temperatur, welche hierbei angewendet werden musste, beigetragen. Das Schmelzen geschah nämlich über einer Berzelius'schen Weingeistlampe, weil Gasflammen nicht zu Gebote stehen, dafür aber spräche es gewiss nur zum Vortheile dieses Probirverfahrens, wenn dasselbe anstandslos auch bei derart niedriger Temperatur ausgeführt werden könnte, da wohl noch die meisten Orte, an welchen Goldproben vorzunehmen sind, der Gasflammen entbehren.

Die erhaltenen Legirungen sind sämmtlich, auch die mit dem Minimum angewendeten Zinks, spröde, lassen sich ohne Kantenrisse nicht plätten und brechen bei dem Biegen, ja bei dem Aushämmern, auch nach vorausgegangenem Erwärmen bis 120° C. brechen einzelne kleine Stückchen fort und man kann hierbei leicht mechanische Verluste erleiden. Ausserdem erhält man das Gold stets als Staub, nie in einem zusammenhängenden Stücke, obwohl sich das Gold bei der Behandlung mit Salpetersäure zum Theil in gröberen Flocken ausscheidet, was aber nur ein Beweis dafür ist, dass sich das Gold in dem Zink nicht gleichmässig vertheilt vorfindet, sowie überhaupt dieses Zusammenschmelzen gar nicht so leicht erfolgt. Auf die Vornahme einer Röllchenprobe muss man im Voraus verzichten.

Dennoch bietet diese Art von Prüfung auf Gold wesentliche Vortheile, wenn die genannten Unvollkommenheiten beseitigt werden können, und dies ist dem Vf. thatsächlich durch die folgende Modification zu erreichen gelungen. Er benutzt das leichter flüssig werdende *Cadmium* zur Quartation, verwendet hierbei als Decke Cyankalium und nimmt die Scheidung des Goldes in einem Solutionskölbchen vor.

Die Vereinigung der Metalle unter geschmolzenem Cyankalium erfolgt sehr leicht über der Berzeliuslampe, das Cadmium legirt sich mit den edlen Metallen, selbst mit reinem Golde, rasch und vollkommen, man erhält sehr bald ein homogenes Metallkorn und kann das Zusammenfliessen der Metalle im offen erhitzten Tiegel wohl beobachten; wenn dieses eingetreten ist, erhitzt man noch kurze Zeit, nimmt dann vom Feuer und lässt erkalten.

Man bringt das kalt gewordene Porcellantiegelchen in ein Becherglas, übergiesst darin mit Wasser und lässt das Cyankalium, welches das Metallkorn bedeckt, sich auflösen; sehr bald nach dem Einbringen von Wasser lockert sich der Kuchen im Tiegel und kann ausgestürzt werden. Das Cyankalium ist in wenigen Minuten gelöst, man giesst diese Lösung ab, wäscht das Metallkorn mit Wasser und bringt es in einen Solutionskolben, worin man dasselbe ein Mal mit verdünnter Salpersäure von 1,2, und hierauf zwei Mal mit solcher von 1,3 spec. Gew. auskocht. Hat man mehr Cadmium zulegirt, so lässt sich das Korn plätten, und das Weglösen des Cadmiums erfolgt besser, man erhält aber dann das Gold staubförmig und hat alle in diesem Falle nöthigen Vorsichten zu beobachten. Des Vf's. Versuche haben jedoch ergeben, dass eine $2^1/_2$ fache Menge an fremden Metallen von dem Gewichte des Goldes auch hier genügt, zwar nicht, um eine Röllchenprobe vornehmen zu können, denn das Korn ist spröde, aber man kann den König, so wie er ist,

in den Kolben bringen und darin mit Salpetersäure von der oben angegebenen Concentration drei Mal nach einander behandeln; das Cadmium löst sich bei dem dreimaligen Auskochen völlig fort und es resultirt ein Goldkorn, das ganz die Form des ursprünglichen Königs behalten hat und höchstens auf der Oberfläche Sprünge zeigt, durch welche das Cadmium von der Salpetersäure aus dem Innern extrahirt wurde; es ist vollkommen zusammenhängend und zerfällt bei dem Waschen und Auskippen aus dem Solutionskolben in ein Glühtiegelchen von dünnem Porcellan nicht. Ein gutes Ausglühen des Goldes über der Berzeliuslampe gelingt, wenn man die Glühung genügend lange andauern lässt.

Wo nun solche Substanzen auf Gold zu probiren sind, welche ein Einträuken des Probemehles und ein Abtreiben der erhaltenen Werkbleie erfordern, da wird man die einmal geheizte Muffel auch zum Ausglühen des geschiedenen Goldes, event. auch zur Quartation mit Silber benutzen; auf ein gutes Ausglühen des rein geschiedenen Goldes ist hauptsächlich Bedacht zu nehmen. (Oesterr. Z. **27**. 597—99. 12. Dec. 1879.)

R. Nolte, *Bestimmung des Chlors in Samen und Futterkräutern.* Um zu verhüten, dass beim Einäschern Chlor durch die Phosphorsäure der Asche ausgetrieben werde, mischt Vf. die gepulverte Substanz mit reinem Natroncarbonat. (C. r. **89**. 955—56. 2. Dec. 1879.)

H. Hager, *Prüfung des Essigs auf einen Gehalt an freien Mineralsäuren.* Die vom Verf. vorgeschlagene Methode ist nur bei dem officinellen Essig, dem sog. Schnellessig oder Branntweinessig anwendbar, bei den Essigen aus anderer Fabrication scheint sie nicht immer Sicherheit zu bieten, obgleich sie auch hier in den meisten Fällen das gewünschte Resultat gewähren wird. Man versetzt 20 cc oder 20 g des Essigs mit 4 cc, 20 cc Essigsprit mit 5—6 cc Aetzammonflüssigkeit und giebt das Gemisch in eine tarirte Glasschale mit flachem Boden und stellt es in die Wärme des Wasserbades oder an einen Ort, wo es einer Wärme von mehr als 70° C. ausgesetzt ist. War der Essig rein, so verdunstet das Gemisch total und nur ein bräunlicher, brauner bis braunschwarzer unwägbarer Anflug oder Fleck bleibt zurück. Enthielt der Essig andere Säuren, wie Weinsteinsäure oder Mineralsäuren, wenn auch nur in Spuren, so hinterbleibt ein krystallinischer Anflug. Waren die fremden Säuren in mehr denn Spuren vertreten, so ist das restirende Haufwerk von Krystallen auch ein grösseres und leicht wägbar. Bei einem Speiseessig, welcher Kochsalz enthält, ist diese Prüfungsweise auch noch anwendbar, denn die Ammonsalze lassen sich verflüchtigen. Die Säuren, welche nicht Essigsäure sind, gewinnt man total als wägbare Salze, deren Säuren sich darin leicht qualitativ und quantitativ bestimmen lassen. Jedenfalls wäre ein Essig, welcher mit Ammon neutralisirt und eingedampft ein Ammonsalz hinterlässt, für den pharmaceutischen Gebrauch nicht verwendbar. Eine Fälschung mit Salpetersäure kann hier dem Untersucher nicht entgehen, überhaupt werden mit dieser Untersuchungsmethode die vielen zum Theil umständlichen Reactionen auf jede einzelne der fremden Säuren abgekürzt und leicht gemacht, um so mehr als sich das Resultat auch quantitativ verwerthen lässt. Hätte man z. B. einen Rückstand von 0,25 g erhalten und ein Theil dieses Rückstandes hätte sich beim Erhitzen vollkommen flüchtig, ein anderer Theil als Ammonnitrat erwiesen, so enthält der Essig 0,844 p. c. wasserfreie Salpetersäure. (Ph. CH. **20**. 449—50. 4. Dec. 79.)

S. P. Ilimow, *Qualitative und quantitative Bestimmung des Albumins im Harn.* Méhu hat (**69**. 236) eine Mischung von gleichen Theilen krystallisirter Carbolsäure und Eisessigsäure mit zwei Theilen Alkohol von 90 p. c. zum qualitativen Nachweis des Albumins empfohlen. Nach Méhu setzt man dem Harne 2—3 p. c. Salpetersäure und etwa 10 p. c. erwähnter Carbolsäurelösung zu, schüttelt und lässt absitzen. Schneller erfolgt das Absitzen, wenn man statt der Salpetersäure ein halbes Volum gesättigter Glaubersalzlösung verwendet. Diese Reaction ist für Albumin sehr empfindlich, hat jedoch den Nachtheil, dass selbst ein geringer Schleimgehalt dieselben Erscheinungen hervorruft, wie das Albumin; somit geht die praktische Bedeutung dieser Reaction verloren. Bei nachstehender Modification dieser Bestimmungsmethode gewinnt sie sowohl an Zuverlässigkeit, wie an Schärfe. Zum Ansäuern des Harns, wenn solches sich als nothwendig erweist, ist es am zweckmässigsten, eine gesättigte Lösung von saurem phosphorsauren Natron zu verwenden, durch dessen Anwesenheit, wie bekannt, im normalen Harn gewöhnlich die saure Reaction bedingt wird. Die Prüfung auf Albumingehalt muss ausgeführt werden nach vorhergehendem Absitzenlassen, unter Abkühlung und schliesslichem Filtriren des Harns, wodurch eventuell Ausscheidung von Schleim und Uraten stattfindet. Wenn zu dem in erwähnter Weise behandelten Harne in einem Probircylinder eine Carbolsäurelösung, bestehend aus einem Theil Carbolsäure auf 20 Theile Wasser, hinzugegossen wird und keine Trübung entsteht, selbst nach einigem Erwärmen (Eintauchen des Probircylinders in heisses Wasser), so kann man gewiss sein, dass der Harn albuminfrei ist; im entgegengesetzten Falle jedoch tritt Anfangs Trübung und schliesslich flockige Ausscheidung des Albumins ein, selbst bei sehr geringem Gehalt an letzterem. Diese Methode lässt sich auch zur approximativen quantitativen Bestimmung von Albumin im Harne verwenden. In ein auf 0,1 ccm kalibrirtes Rohr mit bestimmtem inneren Diameter nimmt man 25 ccm in oben erwähnter Weise filtrirten Harnes und fügt 12,5 ccm einer gesättigten Glaubersalzlösung (das Hinzu-

fügen der gesättigten Glaubersalzlösung befördert die Coagulation des Albumins), sowie 12,5 ccm der Carbolsäurelösung (1:20 Wasser) hinzu; nachdem die Mischung durchgeschüttelt, stellt man das Rohr auf 24 Stdn. in ein Wasserbad von 90° C. Das Eiweiss im Harne coagulirt in deutlichen Flocken und mit der allmälig eintretenden Abkühlung des Rohres findet auch ein Sedimentiren des Eiweisses statt. Um das Volumen des Eiweissniederschlages zu bestimmen, ist es zweckmässig, vor Ablesen desselben dem Rohre in verticaler Lage, wie es gestanden, eine rotirende Bewegung um seine Achse zu ertheilen, und alsdann plötzlich die Richtung der Rotirung zu ändern, wodurch eine für's Ablesen vollkommen geeignete horizontale Lage der Oberfläche des Niederschlages bedingt wird. Das Verhältniss vom Volum des Sedimentes zum Gewichte des Albumins muss unter Beibehaltung derselben Bedingungen auf empirischem Wege festgestellt werden. Mit einem Beobachtungsrohre von 1 ccm innerem Diameter wurde gefunden, dass 1 ccm des Sedimentes 0,012 g Albumin entsprechen. (Pharm. Z. f. Russl. **10**. 676—77. Ende Nov.)

8. Technische Chemie.

Eduard Reyer, *Zinn in Birma, Siam und Malacca.* (Oesterr. Z. **27**. 563—64. 575 bis 576. Ende Nov. 1879.)

L. Dombre, Die *Entzündbarkeit des Kohlenstaubes.* Versuche zu Harton ergaben, dass das durch einen Sprengschuss entstandene Gasgemenge zuweilen den in der Atmosphäre der Grubenbaue suspendirten Kohlenstaub zu entzünden und dadurch wirkliche Explosionen herbeizuführen vermag; ferner dass die chemische Zusammensetzung der Kohle hierauf einen wesentlichen Einfluss hat, und dass die Entzündbarkeit und die Verbreitung der Flamme wahrscheinlich von dem Gasgehalte der Kohle abhängt. (Ann. des mines **15**. Oesterr. Z. **27**. 636—38. Dec. 1879.)

A. L. Holley, Ueber den Einfluss, den die *chemischen Bestandtheile* und die durch das Walzen herbeigeführte Reduction auf die *physikalischen Eigenschaften des Stabeisens* üben. (Oesterr. Z. **27**. 604—7. 616—19. 633—36. Dec. 1879. New-York.)

Jos. v. Ehrenwerth, *Studien über den Thomas-Gilchrist-Process.* A. *Theorie des Processes.* 1. Verbindungszustand des Phosphors bei seiner Ausscheidung aus dem Eisen. 2. Verbindungszustand des Phosphors in der Schlacke, welche bei der derzeitigen Ausführung des Th.-G.-Processes entsteht. 3. Die Einwirkung von Kalk auf Eisenoxydul haltende Schlacke und die Reductionswirkung der Bessemergase. 4. Erklärung des Abganges an Eisenoxydaten in der Schlacke. 5. Grundzüge einer Theorie des Processes. Derselbe ist in wenig Worten zusammengefasst folgende:

Bei der Durchführung des Thomas-Gilchrist-Processes machen sich betreffs der Abscheidung des Siliciums, Mangans und eines Theiles Eisen dieselben Gesetze geltend, wie beim gewöhnlichen Bessemerprocesse. Sämmtliches Si wird als Singulosilicat, insoweit Mn reicht (von den bekanntlich zurückbleibenden geringen Mengen Mn abgesehen), von MnO und soweit dies mangelt von FeO abgeschieden. Ebenso wird der Kohlenstoff wie beim gewöhnlichen Bessemerprocesse als CO aus dem Metalle entfernt. Wenn jedoch die gebildeten Mangan- und Eisensilicate mit einer entsprechenden Menge Kalk zusammentreffen, wie dies beim Th.-G.-Process der Fall ist, so wird letzteres in der Art zersetzt, dass sehr beständiges Kalksilicat und freies FeO gebildet wird, welches durch die Einwirkung des CO wieder in den metallischen Zustand zurückkehrt. Das Mangansilicat aber bleibt ungeändert in der Schlacke und bildet nach Umständen mit dem gebildeten Kalksilicate eine Doppelverbindung. Durch diesen Process wird die Kieselsäure von der Schlacke so gebunden, dass sie auf Kalk- oder Eisenphosphat nicht mehr zersetzend einwirken kann. Die Abscheidung des Phosphors erfolgt unter allen Umständen als Eisenoxydulphosphat, und zwar, so weit die bisherige Beurtheilung reicht, höchst wahrscheinlich als $2\,FeO,P_2O_5$, welche Verbindung jedoch, wenn sie mit freiem Kalke — der bei der derzeitigen Ausführung des Th.-G.-Processes immer im Uebermaasse vorhanden ist — zusammentrifft, in der Weise geändert wird, dass Kalkphosphat und Eisenoxydul entstehen, welches letztere bei reducirender Wirkung der Gase wieder in den metallischen Zustand zurückkehrt, bei oxydirender Wirkung aber als Eisenoxyduloxyd in der Schlacke vertheilt bleibt. Die Phosphorverschlackung findet mindestens in dem Maasse, als die Metallmasse sich vermindert, schon vom Beginn des Blasens statt, wogegen die gänzliche Abscheidung immer erst nach vollkommener Entfernung von Silicium und Kohlenstoff erfolgt. Ein eigentliches Ueberblasen kommt entweder gar nicht oder nur während einer minimalen Zeit vor. Denn sonst müssten die Schlackenanalysen eine weit grössere Menge Fe_3O_4 ausweisen. Aber da das Blasen bis zur gänzlichen Abscheidung von Phosphor fortgeführt wird, wird im Metalle doch noch immer eine gewisse Menge Fe_3O_4 sein, das sehr fein vertheilt ist und die Schlackendecke nicht mehr zu erreichen vermag.

Hieran knüpft Vf. Bemerkungen über den derzeitigen Stand des Processes und seine Entwickelungsfähigkeit. Die Zukunft desselben scheint ihm trotz der mannigfachen Zweifel, die ihm selbst von angesehenen Fachmännern entgegengebracht wurden, gesichert. Der

Process ist derzeit bereits vollkommen existenzfähig, und seine weitere Vervollkommnung in ökonomischer Richtung ist die Frage einer hoffentlich sehr kurzen Zeit.

Hierauf spricht er seine Ansichten über die bisherigen *Theorien des Bessemerprocesses* aus und giebt *Grundzüge einer Moleculartheorie* desselben. Nach dieser verbrennt im ersten Momente des Einflusses der oxydirenden Luft ein Theil Eisen sammt allen seinen oxydirbaren Bestandtheilen. Allein nun beginnt für die gebildeten Oxyde ein harter Kampf um's Dasein. Diejenigen, für welche die Existenzbedingungen vorhanden sind, und dies sind insbesondere die sich gegenseitig bindenden, namentlich SiO_2,P_2O_5,MnO und jener Theil des FeO, welcher an SiO_2 oder P_2O_5 gebunden ist, überdauern den Kampf und erreichen die Oberfläche des Metallbades. Andere, und besonders das momentan nicht durch SiO_2 gedeckte Eisenoxydat werden, während sie der Oberfläche zustreben, von anderen oxydirbaren Elementen des Metalles ihres Sauerstoffes entweder nur theilweise oder ganz beraubt. Theilweise, wenn sie auf eine niedere Oxydationsstufe gebracht, im Stande sind, mit dem durch sie gebildeten Oxydate in eine Verbindung einzutreten, für welche die Existenzbedingungen vorhanden sind, und ganz, wenn dies nicht der Fall ist (Fe durch C). Im letzteren Falle kehren sie wieder in's Metall zurück, um von Neuem unter günstigeren Bedingungen einen ähnlichen Kampf zu beginnen. Diese Verhältnisse endgültig in's Klare zu bringen, ist nach des Vf's. Ansicht „eine der würdigsten Aufgaben der Philosophie und des auf chemische und physikalische Grundsätze basirten Calküls, und zwar zum Theil des höheren Calküls und vielmehr Aufgabe dieser, als der in vieler Richtung den bestehenden Verhältnissen gegenüber ohnmächtigen Chemie."

Schliesslich stellt der Verf. die durch diese Arbeit gewonnenen Hauptsätze zur Beurtheilung des Bessemerprocesses und mancher anderer Processe zusammen, worauf hierdurch verwiesen sei. (Oesterr. Z. **27**. 599—601; 619—22; 629—31. Novbr. und December 1879. Leoben.)

Kuss, *Metallurgie des Quecksilbers in Almaden.* (B.- u. H.-Ztg. **38**. 448—49. 19. Dec. 1879. Nach Ann. des mines **15**. 524.)

Kleine Mittheilungen.

Thymol-Anwendungen. Das Thymol dient vorzüglich bei Lister's antiseptischem Verbande im Verhältnisse von 1 Th. zu 20 Thln. Glycerin und 100 Thln. Wasser. Diese Mischung greift die chirurgischen Instrumente nicht an und stumpft die Hand des Operateurs nicht ab. Sie ist besonders geeignet zu örtlicher Behandlung, hat keinen so unangenehmen Geruch wie Carbolsäure, ist dabei wirksamer und kann in kleineren Mengen angewandt werden. Folgende Formeln sind in Vorschlag gebracht: *Thymolglycerol:* Thymol 1 Th., Stärkeglycerol 100 Thle.; *Thymollotion:* Thymol 1 Th., Alkohol 4 Thle.; *Thymolsalbe:* Thymol 1—4 Thle., Fett 100 Thle. (Pharm. Centralh. **20**. 428.)

Bericht über die Versammlung der Vorstände von Versuchsstationen in Carlsruhe am 16. und 17. Sept. 1879, erstattet von H. W. Dahlen und H. Wachter. Die Vorträge und Debatten erstreckten sich auf folgende Gegenstände:

1. Ueber die *Nothwendigkeit eines einheitlichen Verfahrens bei der Weingeistbestimmung im Weine*, von H. W. Dahlen-Carlsruhe.
2. Ueber *Bestimmung des Extractgehaltes im Weine*, von J. Nessler-Carlsruhe.
3. Ueber *Fettbestimmung in Futtermitteln*, von P. Wagner-Darmstadt.
4. Ueber *Invertirung des Stärkemehles, quantitative Bestimmung der invertirten Substanz und die Beziehungen zwischen dem Stärkemehlgehalte und dem spec. Gewichte der Kartoffel*, von M. Märcker in Halle.
5. Ueber die *Bestimmung der Holzfaser und deren Mängel*, von C. Krauch-Münster.
6. Ueber gemeinschaftliche Maassnahmen der Versuchsstationen gegenüber dem *rohen Peruguano*, von A. Meyer-Wageningen.
7. Berechnung des *Geldwerthes von Futtermitteln* nach der Methode der kleinsten Quadrate. Bericht der im vorigen Jahre erwählten Commission für die Geldwerthsberechnung der Futtermittel, von J. König; Berichterstatter Henneberg-Göttingen.
8. Ueber den landwirthschaftlichen Werth der sogen. *zurückgegangenen Phosphorsäure*, von Petermann.
9. Ueber die *Bestimmung der Eiweissstoffe und nicht eiweissartigen Stickstoffverbindungen in Futtermitteln*, von E. Schulze-Zürich.
10. Beiträge zur *Bestimmung der Amidokörper*, von Kern. (Landw. Vers.-Stat. **24**. 279—373. Decbr. 1879.)

Bericht über die Verhandlungen der Section für landw. Versuchswesen der Naturforscher-Versammlung zu Baden-Baden, erstattet von H. WACHTER-Heitersheim (Baden). Die Verhandlungen erstreckten sich auf folgende Gegenstände:

1. *Bodenkundliche Mittheilungen,* von ORTH-Berlin.
2. Einfluss des *Dämpfens auf die Verdaulichkeit des Wiesenheues,* Fütterungsversuch mit Ochsen, von HONBERGER-Poppelsdorf.
3. Mit welchen *Pflanzen nutzt man ein Rieselfeld* für städtisches Abwasser in nördlichem Klima am vortheilhaftesten aus? von STIEMER-Königsberg.
4. Ueber die *Beschädigung der Vegetation durch saure Gase,* von J. SCHRÖDER-Tharand.

(Landw.-Vers.-Stat. **24.** 375—400 fgde. Dec. 1879.)

Entphosphorn des Roheisens. Das Thomas-Gilchrist'sche Verfahren zur Entphosphorung des Roheisens ist neuerdings auf den Werken des Hörder Bergwerks- und Hüttenvereins in Hörde bei Dortmund und auf den rheinischen Stahlwerken in Ruhrort nach Ueberwindung der mannigfachen Schwierigkeiten, welche die Herstellung der zur Ausfütterung der Oefen nöthigen basischen Ziegel verursachte, praktisch eingeführt worden. Auf diesen beiden Werken begannen die Arbeiten am 22. Sept. und die erzielten Resultate sollen nach der B. B.-Ztg. die kühnsten Erwartungen übertroffen hahen. Die Durchführung der Entphosphorung und die Herstellung vorzüglichen Stahles aus ganz ordinären billigen Roheisensorten ging gleich von Beginn der Arbeiten an ohne die geringste Schwierigkeit vor sich; man vermag mit vollkommener Sicherheit aus einem Roheisen mit einem Gehalte von 2 p. c. Phosphor Stahl- und Flusseisen mit 0,04 bis 0,07 p. c. Phosphor zu erblasen. Das Futter der Converter hält sehr gut, die Chargen gehen heiss und liefern dichte Blöcke, welche sich zu tadellosen Schienen und Schwellen auswalzen lassen. Ebenso günstige Resultate hat die Anfertigung von Bandagen und Achsen aus Thomasstahl geliefert. Sowohl die Zerreissproben als die Schlagproben, welche mit diesen Schienen, Bandagen etc. vorgenommen wurden, sind zu vollster Zufriedenheit ausgefallen. Es unterliegt keinem Zweifel, dass man auch mit einem Roheisen von wesentlich über 2 p. c. Phosphorgehalt den Process ohne jede Schwierigkeit wird durchführen können. Die Arbeiten zur Untersuchung, bis zu welcher Grenze man in dieser Beziehung gehen kann, sind jetzt im Gange. Durch die bisherigen Arbeiten hat sich die Besorgniss, dass der Process durch zu hohen Eisenabbrand und Verbrauch an basischem Materiale den grössten Theil seines Werthes einbüsse, als unbegründet herausgestellt. Sowohl der Abbrand als der Verbrauch an feuerfestem Materiale sind viel niedriger als früher angenommen wurde, so dass die durch Anwendung des Verfahrens zu erzielenden Ersparnisse, abgesehen von der besseren Qualität, welche gegenüber der bisherigen Arbeit im Converter erhalten wird, zur Zeit in Westfalen mindestens 12 bis 14 Mk. pro Tonne Roheisen betragen. (D. Ind.-Ztg. 1879. 447.)

Notizen über die indischen Rosen und ihre Producte, von J. DOUGLAS. Die Erzeugung von Rosenwasser und Rosenessenz bildet für Indien einen sehr wichtigen Industriezweig, der daselbst eingeführt wurde von den Persern und Arabern. Insbesondere wird in Cachemir die Rosencultur und die damit verbundene Industrie in ausgedehntem Maasse betrieben. Die Rosen blühen daselbst noch in einer Höhe von 5850 Fuss. Es beschränkt sich die Rosencultur wesentlich auf die Ganges-Districte und ist besonders entwickelt in der Umgegend von Ghazipore. Uebrigens wird der grösste Theil der in Westen und Norden Indiens consumirten grossen Quantitäten Rosenessenz von Persien aus importirt. Zur Gewinnung des Rosenwassers unterwirft man die Rosenblätter mit dem 2—3fachen Gewicht Wasser der Destillation in thönernen oder Metallretorten, und zwar in Quantitäten von mindestens 100 Pfd. Wasser und Blätter. Der Dampf durchstreicht Bambusröhren und verdichtet sich in langhalsigen von aussen gekühlten Vorlagen. Etwa $^1/_8$ des vorhandenen Wassers muss überdestillirt werden, um das in den Blättern vorhandene Oel zu gewinnen, so dass etwa 1 Pfd. Rosenblätter 1 Pfd. Rosenwasser liefern. Der Preis des besten Rosenwassers variirt von 1 s 6 d bis 2 s pro Pfd.; zwar sind die gewöhnlich käuflichen Rosenwasser wesentlich billiger, aber auch sehr verdünnt und mit verschiedenen anderen wohlriechenden Substanzen versetzt. In Indien verwendet man das Rosenwasser sowohl seines Wohlgeruchs wegen, als auch, und dies sehr häufig, als Arzneimittel. Mit Hülfe der Rosenblätter bereitet man auch eine sehr geschätzte Zuckerconserve, Gulub-Kand oder Rosenzucker genannt. Zur Herstellung der Rosenessenz mischt man das Product einer ersten Destillation mit frischen Rosenblättern und destillirt zum zweiten Mal. Dieses Destillat lässt man dann während der Nacht unter geeigneten Bedingungen abkühlen, wodurch sich auf der Oberfläche eine dünne Schicht der wohlriechenden Substanz absondert, die man in besonderen kleinen Gefässen sammelt. Nach einem anderen Verfahren schichtet man mit Oel getränkte Baumwollbäusche oder besser noch die ölhaltigen Sesamstengel möglichst dicht mit Rosenblättern zusammen und unterwirft die Masse einer starken Pressung; doch enthält die so gewonnene Essenz nur wenig der riechenden Substanz (Attar), obwohl sie einen starken Geruch besitzt. 10—12 Pfd. Rosenblätter liefern etwa 152 Gran reinen Attar. Im Allgemeinen cultivirt man die rothen Rosenvarietäten, insbesondere sind R. indica und R. centifolia beliebt. Es stellt die Rosenessenz eine dicke gelbgrünliche Masse dar, die jedoch im vollkommen flüssigen Zustande glänzend und sehr lichtgelb erscheint. Der Preis von einer Tola oder etwa 184 Gran der reinen Essenz erreicht häufig 8 bis 9 Lst. Der im Jahre 1858 zu Ghazipore erzielte Maximalpreis betrug 10 Lst., der Durchschnitts-

preis bewegt sich zwischen 4 und 5 Lst. pro Tola, und die geringeren Qualitäten werden selbst für 30 s verkauft. Uebrigens ist die Quantität des zum Verkaufe kommenden reinen Attars eine verhältnissmässig sehr kleine. Es wird diese hauptsächlich von europäischen Grosshändlern erworben. Die geringeren Qualitäten Rosenessenzen werden hauptsächlich von den Eingeborenen bei den Festen und religiösen Ceremonien verwandt und sind stark verfälscht. Ghazipore, das etwa 341 Fuss über dem Meere liegt, besitzt ein tropisches Klima, und herrscht von April bis August eine intensive Sommerwärme. Die Rosen blühen von Ende Februar bis in die zweite Hälfte des April. Die mittlere Temperatur beträgt 101° Fahrenheit. Zu Benares befindet sich der Hauptmarkt der zu Ghazipore erzeugten Rosenproducte. (Mon. scient. **9.** 903. Ind.-Bl. **16.** 393. 30. Oct.)

Verfahren und Ofen zum Reinigen von Eisen, von Helmholtz. (D. P.) Dieses Verfahren basirt auf denselben chemischen Reactionen, wie das früher beschriebene Krupp'sche, nur ist die Art der Einwirkung der Eisenoxyde auf das Roheisen eine andere. Ein constanter, langsam fliessender Strom flüssigen Roheisens wird nämlich einem vorwiegend aus Eisenoxyden bestehenden Strome, der der Schlackenstrom genannt wird, entgegen und darunter fortgeführt. Im Anfange seines Weges setzt er an den ihm entgegenfliessenden, dort bereits saurer gewordenen Schlackenstrome Silicium ab, trifft in der Fortsetzung seines Weges jüngere Partien des Schlackenstromes, die weil seinem Ursprunge näher, noch weniger zersetzt, daher an Eisenoxyden reicher und basischer sind, giebt an diese den Phosphor als Säure ab und fliesst endlich gereinigt ab, während der sauer gewordene Schlackenstrom am entgegengesetzten Ende, dem Anfange des Eisenstromes, ausmündet. Es wird also continuirlich nach dem Principe der Gegenströmung gearbeitet. Da es Betriebsverhältnisse giebt, bei denen die Kohle eher zu entweichen beginnt, als die Reinigung vom Phosphor beendet ist, und das nahe liegende Mittel, dies durch Zusatz von Mangan zu verhindern, kostspielig wird, so wird zu diesem Zwecke ein anderes Mittel angewendet. Man lässt nämlich den Roheisenstrom auf einem Theile seines Weges auf einer aus Kohle statt aus Eisenoxyden gebildeten Unterlage fliessen. Man erreicht dadurch in den Fällen, wo ein Frischen zu befürchten ist, oder wo ein hoch gekohltes Product gewünscht wird (z. B. bei der Fabrication möglichst siliciumarmen Roheisens für Herstellung von getempertem schmiedbaren Gusse), dass der Roheisenstrom während der Operation von unten Kohle aufnimmt, während er nach oben hin an den Schlackenstrom Silicium, Phosphor oder selbst Kohle abgiebt. Will man lieber ein an Kohle ärmeres Product erzielen (z. B. für den Martin- oder Puddelprocess), so lässt man das geschmolzene Eisen auf kürzeren Theilen seines Weges über Kohle und auf längeren Theilen über eisenoxydhaltige Stromrinntheile fliessen. Die Ausführung des Processes erfolgt in einem entweder mit gewöhnlicher Rostfeuerung oder mit Gasfeuerung versehenen Flammofen. (Oesterr. Z. **27.** 557—58. 14. Nov.)

Patente: N. G. H. E. Struck, Petersburg, Herstellung *künstlicher Steine.* (D. P. 7581, v. 26. Jan. 1879.) — G. H. E. Bering, Bromberg, *Entbitterung der Lupinen* durch conc. Sodalösung bei 40°. (D. P. 7706, v. 6. Febr. 1879.) — G. Kühnemann, Dresden, Isolirung und Mischung der *Bestandtheile aus den Getreidesamen.* Fabrication von a- u. b-Phytoleukomin. Zubereitung der Stärke und stärkemehlhaltigen Körper. (D. P. 7056, v. 22. Febr. 1879; Zusatz zu D. P. 4611, s. S. 640.) — *Vereinigte Gummiwaarenfabriken,* Harburg-Wien, vormals Menier — J. N. Reithoffer, Harburg. *Herstellung von künstlichem Schiefer.* 10 Kautschuk, 16 Bimsteinpulver, 21 Knochenkohle, 6 Schwefel; Mischen, Auswalzen etc. (D. P. 7194, v. 18. März 1879. — W. Kette, Jassen, *Gewinnung der Proteïnstoffe aus verdünntem Kartoffelsafte* bei der Stärkefabrication. Coagulation durch Wasserglaslösung und Säure oder blos Säure. (D. P. 7428 vom 19. März 1879.) — J. H. C. Behncke, Billwärder, *Darstellung von Thonerde und kohlensauren Alkalien aus Bauxit.* Glühen des Minerales mit Natriumsulphat, Kohle und Eisenoxyd, Auslaugen u. Behandlung des Natriumaluminates wie gewöhnlich; das Schwefeleisen wird geröstet und von Neuem benutzt. (D. P. 7256 v. 1. April 1879.) — Cl. Ad. Maugin-Lesur, Paris, *Belegung von Spiegelscheiben.* Erzeugung einer Silberschicht, Uebergiessen mit Kaliumquecksilbercyanidlösung, Ueberschütten mit Zinkstaub. (D. P. 7498 v. 16. April 1879.) — Jos. Tscherniak u. H. Günsberg, Paris, Neuerung von Apparaten zur *Synthese von Rhodan- und Ferrocyanverbindungen.* (D. Pat. 7079 v. 16. April 1879; Zusatz zu D. P. 3199; s. S. 480.) — O. Thümmel, Berlin, *Futtermittel.* Gemisch von 100 Treber, $8^1/_2$ Rübenmelasse, $33^1/_2$ Roggen- und Weizenkleie; Formung von Kuchen. (D. P. 7593 v. 18. April 1879.) — Jean Wickersheimer, Berlin, *Conserviren von Leichen* etc. 100 g Alaun, 25 g Kochsalz, 12 g Salpeter, 60 g Pottasche, 10 g arsenige Säure in 3 l kochendem Wasser gelöst. Abkühlen, Filtriren. Zu 10 l der Flüssigkeit: 4 l Glycerin, 1 l Methylalkohol. Damit wird die Leiche injicirt oder kleinere Präparate blos hineingelegt. (D. P. 7265 v. 23. April 1879.) — C. Scheibler, Berlin, *Apparat zum Auslaugen von Zucker aus Rüben* etc. Verbesserung dessen (S. 321) durch Anwendung von Metall- statt Glasröhren und eines Metallkühlers. (D. P. 7493 v. 29. April 1879.) — Edward Weston, Newark, *Vernickeln von Metallen.* Zusatz von Borsäure zum Bade; z. B. 5 Nickelchlorür und 2 Borsäure. (D. P. 6741 v. 4. Aug. 1879.) —

Rudolf Bergreen, Roitzsch, Entfernung der *Gassorten aus den Zellen der Rüben behufs Auslaugung*. Durch entlasteten Dampf unter vermindertem Drucke; Temp. 75—80°. (D. P. v. 11. Oct. 1879.) — Peter Stuart Brown, Glasgow, *Gewinnung von schwefelsaurem Ammon*, besonders aus Theerwasser. (D. P. 6198 v. 30. Juli 1879. E. P. v. 27. Febr. 1878. S. 640.) — Meister, Lucius und Brünig, Höchst a. M., Herstellung von *Farbstoffen durch Einwirkung von Disulfosäuren des β-Naphtols auf die Diazoverbindungen des Phenols, der Naphtole und deren Aether*. Die Diazoverbindungen werden aus den Amidophenolen, resp. Amidophetoläthern hergestellt. Die Diazophenole geben rothgelbe, die Diazophenoläther rothe bis blaurothe, die Diazonaphtoläther rothviolette Farbstoffe. (D. P. 7217 vom 3. Dec. 1878. Zusatz zu D. P. vom 24. April 1878; s. S. 592.) — Friedr. Graessler, Cannstadt. *Darstellung der Amidoazobenzolsulfosäuren und Homologen*. Statt das Amidoazobenzol in die Sulfosäure zu verwandeln, geht man von der Sulfanilsäure ($C_6H_4NH_2$, SO_3H) aus, führt sie durch salpetrige Säure in die Diazobenzolsulfosäure und diese durch Anilin in die Diazoamidobenzolsulfosäure über. (D. P. 7094 v. 13. Febr. 1879. Zusatz zu D. P. 4186 vom 12. Mai 1878; s. S. 592.) — Elizabeth Jane Corbett, San Francisco, *Abzug der Cloakengase* durch Leiten unter die Strassenlaternen zum Verbrennen. (E. Pat. 2213 vom 8. Juni 1878.) — Paul Piccard, Lausanne, *Verdampfung von Salzlösungen*. Die Erhitzung erfolgt durch Dampfschlangen unter höherem Drucke; dann wird die Lösung in das Verdampfungsgefäss gepresst, welches mit der äusseren Luft communicirt. (E. P. 3109 v. 6. Aug. 1878.) — Edw. A. Parnell, Swansea, *Darstellung von Zinkoxyd*, durch Reduction von Zinksulfat mittels kohlehaltiger Stoffe. (E. P. 3237 v. 16. Aug. 1878.)

Inhalt: Annuschat, A., Bleiausscheidung durch den Harn 38. — Balling, C. A. M., Methode der Goldscheidung durch Quartation mit Zink 41. — Behnke, J. H. C., Darstellung von Thonerde u. kohlensauren Alkalien 47. — Bergreen, R., Entgasung der Rüben 48. — Bering, G. H. E., Entbittern der Lupinen 47. — Binz, C., u. H. Schulz, Chemische Ursache der Giftigkeit des Arsens 39. — Bleunard, A., Constitution des Hirschhorns 38. Brown, P. St., Gewinnung von schwefels. Ammon 48. — Corenwinder, B., und G. Contamine, Prüfung des käuflichen Kalis 41. — Corbett, E. J., Abzug der Cloakengase 48. — Dahlen, H. W., Weingeistbestimmung im Weine 45. — Dahlen, H. W., und H. Wachter, Versamml. der Vorstände von Versuchsstat. in Carlsruhe 45. — Delesse. Kohlensäureexplosion in einer Steinkohlengrube 39. — Derome, P., Trennung der Phosphors. von Eisenoxyd und Thonerde 41. — Dirvell, Ph., Trennung von Cobalt und Nickel 40. — Dombre, L., Entzündbarkeit d. Kohlenstaubes 44. — Douglas, Indische Rosen 46. — Dumas, Kohlensäureexplosion in einer Steinkohlengrube 39. — Ehrenwerth, J., v., Studien über den Thomas-Gilchrist-Process 44. — Gautier, A., Chlorophyll 37. — Görges, Th., Alkalescenz des Harns 38. — Graessler, Fr., Darstell. der Amidoazobenzolsulphosäuren 48. — Hager, H., Prüfung des Essigs auf freie Mineralsäuren 43. — Helmholtz, Verfahren und Ofen zum Reinigen von Eisen 47. — Holley, A. L., Physikalische Eigenschaften des Stabeisens 44. — Honberger, Verdaulichkeit d. gedämpften Wiesenheues 46. — Ilimow, S. P., Bestimm. des Albumins im Harne 43. — Jarmersted, E. v., Scillain 37. — Jobst, J., und O. Hesse, Cotorinden 34. — Jolly, L., Vertheilung der Phosphate in Muskeln und Sehnen 38. — Kern, Bestimm. der Amidokörper 45. — Kette, W., Gewinnung der Proteïnstoffe aus Kartoffelsaft 47. — König, J., Werthberechnung der Futtermittel 45. — Krauch, C., Holzfaserbestimmung 45. — Kühnemann, G., Verarbeitung der Getreidesamen 47. — Kuss, Metallurgie des Quecksilbers in Almaden 45. — Loew, O., Quelle der Hippursäure im Harne der Pflanzenfresser 39. — Lewin, L., Zersetzung trisulphonsaurer Alkalien im Thierkörper 38. — Lockyer, J. N., Untersuchung der Metalldämpfe 33. — Märcker, M., Invertirung und Bestimmung des Stärkemehles und spec. Gewicht der Kartoffel 45. — Maugin-Lesur, Cl. Ad., Belegung von Spiegelscheiben 47. — Meissl, E, Reducirender Zucker im Rohrzucker und Bestimm. des Invertzuckers 41. — Meister, Lucius und Brunig, Farbstoffe aus Diazoverbb. 48. — Meyer, A., Peruguano 45. — Nessler, J., Extractbestimm. im Weine 45. — Nietner, H., und K. Zimmermann, CO als Conservirungsmittel für Fleisch 39. — Nolte, B., Bestimm. des Chlors in Samen und Futterkräutern 43. — Orth, Bodenkundliche Mittheilungen 46. — Parnell, A., Darstell. von Zinkoxyd 48. — Peligot, E., Eigenschaften der Glykosen 34. — Petermann, Zurückgegangene Phosphorsäure 45. — Piccard, P., Verdampfung von Salzlösungen 48. — Pisani, Trennung von Cobalt und Nickel 41. — Podwyssotzki, v., Emetin 34. — Reichardt, E., Erde von einem Gottesacker 39. — Reyer, E., Zinn in Birma, Siam und Malacca 44. — Scheibler, C., Apparat zum Auslaugen von Zucker aus Rüben 47. — Schröder, J. Schädigung der Vegetation durch saure Gase 46. — Schulze, E., Bestimm der N-haltigen und N-freien Substanz in Futtermitteln 45. — Schulze, E., und J. Barbieri, Eiweisszersetzung in Kürbiskeimlingen 38. — Stadelmann, E., Umwandlung der Chinasäure in Hippursäure im Säugethierkörper 38. — Stiemer, Cultur der Rieselfelder 46. — Struck, N. G. H. E., Künstliche Steine 47. — Thümmel, O., Futtermittel 47. — Thymol-Anwendungen 45. — Tscherniak, J., und H. Günsberg, Synthese der Rhodan- und Ferrocyanverbb. 47. — Vereinigte Gummiwaarenfabriken, künstl. Schiefer 47. — Volhard, Bestimmung des Zinks 40. — Wachter, H., Section für landw. Versuchswesen in Baden-Baden 46. — Wagner, P., Fettbestimmung in Futtermitteln 45. — Weston, E., Vernickeln von Metallen 47. — Wickersheimer, J., Conserviren von Leichen 47. — Willm, Th., Bestimm. des Chroms als Chromoxyd 40. — Zimmermann, C., Scheidung der Schwermetalle durch Schwefelammoniumgruppe 40.

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

FF⁰241880

No. 4. Chemisches Central-Blatt. 28. Januar 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

T. L. Phipson, *Neue und alte Ansichten über den status nascens.* (Chem. News **40**. 257. 28. Nov. Putney, London.)

D. Tommasi, Ueber den *status nascens.* (Chem. N. **40**. 245—46. 21. Nov.)

Berthelot, *Relation zwischen der Lösungs- und Verdünnungswärme in complexen Lösungsmitteln.* Das folgende neue thermochemische Theorem kann Anwendung finden zur Bestimmung der Lösungswärme einer gegebenen Substanz in einer Reihe complexer Lösungsmittel, gebildet durch Association einer Flüssigkeit, z. B. Wasser, und eines anderen Körpers, einer Säure, eines Alkalis, eines Salzes, eines Alkohols in variablen Verhältnissen. Hat man zwei Flüssigkeiten dieser Art von gleicher Temperatur, und löst in jeder einen dritten Körper, dessen Gewicht in einem bestimmten Verhältnisse zu der schon mit Wasser gemischten Substanz steht, so gilt Folgendes: Die Differenz zwischen den beiden Lösungswärmen ist gleich der Differenz zwischen den beiden Verdünnungswärmen, welche man beobachtet, wenn man vor und nach der Lösung des dritten Körpers zu der concentrirten Flüssigkeit die nöthige Menge Wasser giesst, um sie in den Zustand der Verdünnung zu bringen: $D' - D = \Delta - \Delta'$. — Man löse z. B. ein bestimmtes Gewicht Kupferchlorür in wässeriger Salzsäure, wodurch D entwickelt werde; dann verdünne man mit einer bestimmten Menge Wasser, was Δ gebe. Andererseits verdünne man die Salzsäure zuerst mit der gegebenen Menge Wasser, wodurch Δ' entwickelt werde, und löse nachher das Kupferchlorür darin auf, was D' gebe. Da in beiden Fällen der Anfangs- und Endzustand derselbe sind, so ist

$$D + \Delta = \Delta' + D'.$$

Es genügt also, die Lösungswärme in einer ersten concentrirten Flüssigkeit und dann die Verdünnungswärme vor und nach der Lösung desselben Körpers zu kennen, um daraus die Lösungswärme einer ganzen Reihe verschieden verdünnter Flüssigkeiten abzuleiten, Daten, die man auf directem Wege nur sehr schwer oder gar nicht erlangen kann. Die Genauigkeit der Resultate hängt von der Grösse der Differenz $\Delta - \Delta'$ ab. (C. r. **89**. 967. [8.*] Dec. 1879.)

Berthelot, Ueber das *Kupferchlorür*. 1. *Lösungswärme.* Vf. nahm 400—500 ccm concentrirte Salzsäure, deren Dichte, Titer und spec. Wärme bekannt waren, und löste darin ungefähr 15 g reines trockenes Kupferchlorür bei 15°. Folgendes ergab sich:

Cu_2Cl (98,9 g) gelöst in 22 ($HCl + 5\,H_2O_2$), absorb. . .	—0,41 cal
Cu_2Cl (98,9 g) gelöst in 22 ($HCl + 5.5\,H_2O_2$), absorb. . .	—0,67 cal
Cu_2Cl (98,9 g) gelöst in 22 ($HCl + 12\,H_2O_2$), absorb. . .	—1,87 cal.

Man erhält ziemlich dieselben Zahlen, wenn man die doppelte Menge Salz nimmt. Die rasche Variation, welche diese Zahlen erkennen lassen, veranlasste den Vf., den Vorgang weiter zu studiren, bis zu dem Verdünnungsgrade, bei welchem das Salz sich auszuscheiden beginnt. Es wurde nach der Methode der Verdünnung gearbeitet (s. d. vor. Notiz)

Cu_2Cl gelöst in 22 ($HCl + 66{,}4\,H_2O_2$) . . . . . . —4,75 cal.

Diese Lösung ist nicht beständig; sie scheidet rasch krystallisirtes Kupferchlorür aus, dessen Menge allmälig zunimmt. Mit der doppelten Verdünnung ($HCl + 128\,H_2O_2$) wurde

—4,26 cal gefunden; allein dieser Werth ist zu niedrig, denn das Salz wird sofort gefällt. Die Zahl —4,75 entspricht einer untersten Grenze. Es ergiebt sich also, dass das Kupferchlorür um so mehr Wärme absorbirt, je verdünnter die Säure ist. Dies geschieht innerhalb der Grenzen —0,4 und —4,75.

Um sich über diese Variation Rechenschaft zu geben, kann man sich auf folgende Erklärung stützen.

Die beobachtete thermische Erscheinung ist die Resultante verschiedener Vorgänge von entgegengesetztem Zeichen:

1. Das Kupferchlorür bildet mit einem Theile des Lösungsmittels eine bestimmte Verbindung, wobei die constante Wärmemenge $+A$ entwickelt wird.

2. Diese Verbindung löst sich unter Absorption der Wärmemenge $-B$, welche bei Gegenwart einer grossen Menge des Lösungsmittels fast constant ist.

3. Wenn das Verhältniss zwischen Wasser und Salzsäure in der neuen Verbindung nicht dasselbe ist, wie in dem ursprünglichen Lösungsmittel, so müssen die bestimmten Hydrate, welche darin enthalten sind, eine partielle Zersetzung erleiden; hierbei wird $-C$ absorbirt, ein Werth, der nach der Natur der Hydrate schwankt.

4. Der Theil Hydrat, welcher zersetzt wird, um die neue Verbindung zu bilden, erzeugt diese in Folge der Substitution von Kupferchlorür für eine gewisse Zahl von Wasseräquivalenten im ursprünglichen Hydrate. Das abgeschiedene Wasser verbindet sich mit den in der Flüssigkeit enthaltenen nicht gesättigten Salzsäurehydraten, um gesättigte Hydrate zu geben, so lange die Bildung dieser noch nicht vollendet ist (Verf. verweist auf seinen Essai de Mecan. chim. **1.** 393 und **2.** 153). Hierbei entwickelt sich $+K$. Dieser Werth wird Null, wenn die Flüssigkeit den Verdünnungsgrad erreicht hat, dass die gesättigten Hydrate vollständig gebildet sind. In solchen Flüssigkeiten ist die Bildung einer neuen Kupferverbindung nur möglich, wenn die Bildungswärme derselben die der Hydrate, deren Zersetzung dadurch bestimmt wird, für den gleichen Zustand der Antagonisten übersteigt, während in concentrirteren Flüssigkeiten die Verbindung des Wassers mit weniger fortgeschrittenen Hydraten mitwirkt. Man sieht hieraus, wie die Löslichkeit des Kupferchlorürs von dem Titer der Säure abhängt, und weshalb sie bei Gegenwart von viel Wasser fast Null wird.

Hiernach ist die thermische Resultante der Lösung

$$D = A - B - C + K = (A + K) - (B + C).$$

Die algebraische Summe zweier positiver Werthe, nämlich eines constanten A und eines mit der Verdünnung abnehmenden K, und zweier negativer: nämlich eines fast constanten $-B$, wenn die Menge des Kupferchlorürs im Vergleiche zum Lösungsmittel gering ist, und eines anderen $-C$, welcher seinem absoluten Werthe nach mit der Verdünnung zunimmt, ohne indess eine bestimmte Grenze überschreiten zu können. Es erklärt sich hierdurch, weshalb der negative Werth seinem absoluten Werthe nach grösser wird, wenn man mit verdünnteren Flüssigkeiten arbeitet, bis zu der Grenze hin, wo die Unmöglichkeit der Umwandlung des gesättigten Säurehydrates in eine bestimmte Kupferverbindung sich fast vollkommen der Lösung des Kupferchlorürs entgegensetzt.

II. *Bildungswärme des Kupferchlorürs.* Um dieselbe zu messen, arbeitete Vf. nach folgender Methode: Ein bestimmtes Gewicht, z. B. $\frac{1}{20}$ Aeq. reines u. trocknes Bariumsuperoxyd wurde in $\frac{1}{2}$ l verdünnter Salzsäure (1 Aeq. = 2 l) im Calorimeter gelöst und in diese Lösung ein genau äquivalentes Gewicht reines trockenes pulveriges Kupferchlorür gebracht. Man fand bei 16,5°:

BaO_2 wasserfrei + 2 HCl verdünnt + Cu_2Cl trocken = BaCl verdünnt + 2 CuCl verd. + 2 HO entw. . . . . +44,01.

Seien gegeben die beiden Systeme:

BaO wasserfrei + O + H + Cl + Wasser + HCl verd. + Cu_2C trocken und BaCl verdünnt + 2 CuCl verdünnt + 2 HO.

Man gelangt aus dem einen Systeme zum anderen nach den beiden Cyklen:

BaO + O = BaO_2 entw.	+ 6,0	BaO wasserfr. + HCl verdünnt . .	+27,8
H + Cl + Wasser = HCl verd. .	+39,3	H + O = HO	+34,5
Reaction auf Cu_2Cl	+44,0	Cu_2Cl + Cl + Wasser = CuCl verd.	x
	+89,3		x +62,3

woraus folgt x = +27,0.

Man hatte für eine Controle gesorgt, indem man die durch die Auflösung der BaO_2 in Salzsäure, und die durch die Reaction des Kupferchlorürs entwickelte Wärmemenge besonders bestimmte. Letztere wurde = +33,0 gefunden. Sie entspricht der Gleichung:

HO_2 verdünnt + HCl verd. + Cu_2Cl trocken = 2 CuCl verdünnt + 2 HO.

HO + O = HO_2 verdünnt, absorb.	—10,7	H + O = HO	+34,5
H + Cl + Wasser = HCl verd.	+39,3	Cu_2Cl + Cl + Wasser = 2 CuCl verd.	x
Reaction auf Cu_2Cl	+33,0		x +34,5
	+61,6		

Hieraus ergiebt sich $x = +27{,}1$, also fast genau dieselbe Zahl. Dies ist die Wärmeentwickelung bei der Umwandlung von 1 Aeq. Kupferchlorür in 2 Aeq. gelöstes Kupferchlorid durch trockenes gasförmiges Chlor. Wenn man annimmt*, dass die Bildung dieser beiden Aequivalente aus ihren Elementen $+62{,}6$ entwickelt, so hat man für die des wasserfreien Kupferchlorürs:

$$Cu_2 + Cl = Cu_2Cl \text{ wasserfrei entw. } \dots\dots \ +35{,}6.$$

Das zweite Aequivalent Chlor entwickelt also bei der Bildung des wasserfreien Chlorides nur $+16{,}1$, eine Abnahme der Wärmetönung, welche bei multiplen Verbindungen so häufig ist.

Die Zahl $+35{,}6$ weicht von $+32{,}9$ (Thomsen) fast um $^1/_{10}$ ab. Die Ursache dieser Differenz ist leicht einzusehen, wenn man erwägt, dass Th. von dem Kupferoxydulhydrat ausgegangen ist, welches seinerseits durch Zersetzung von Kupferchlorür durch siedende Natronlauge und Auswaschen dargestellt war. Die Constitution eines solchen Niederschlages ist nicht hinreichend bekannt, um als Basis für calorimetrische Messungen zu dienen. (C. r. **89**. 967—71. [8.*] Dec. 1879.)

3. Anorganische Chemie.

A. R. Leeds, Ueber die *vermeintliche Bildung von Ozon bei der Krystallisation von Jodsäure.* Croft (**72**. 305) hat beobachtet, dass die Luft, welche über krystallisirender Jodsäure verweilte, ozonhaltig war. Vf. hat den Versuch mit allen Vorsichtsmaassregeln wiederholt und ihn nicht bestätigt gefunden. (Chem. News **40**. 257.)

A. R. Leeds, Ueber *Ozonisatoren.* Vf. hat verschiedene elektrische Ozonisationsapparate mit einander verglichen und giebt eine Zusammenstellung seiner Resultate. Schliesslich beschreibt er einen Apparat, mit dem er die relativ höchsten Wirkungen erzielte. Wir werden von demselben auf der nächsten Figurentafel eine Abbildung bringen. (Chem. N. **40**. 246—49. 21. Nov. 1879.)

Jul. Philipp und **P. Schwebel**, *Zur Kenntniss der Wolframbronce.* Diese von Wöhler zuerst durch Reduction von schmelzendem sauren Natronwolframiate dargestellte Verbindung hat, wie des Vf's. Analysen zeigen, nicht die von Malaguti angegebene Formel $Na_2WO_4 + WO_3.WO_2$, sondern ist einfach, $NaWO_3$. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2234 bis 2236. 9. Dec. 1879. Berlin, Labor. d. Techn. Hochsch.)

4. Organische Chemie.

E. Demole, Ueber die *Constitution des Dibromäthylens.* Durch Einwirkung von Benzol auf Dibromäthylen in Gegenwart von Chloraluminium konnten die beiden Bromatome durch Phenylgruppen ersetzt werden. Hierbei wurden zwei Körper erhalten: der eine, $C_{14}H_{12}$, Siedep. 274—276°, stimmt mit dem von Hepp beschriebenen (1873) *Diphenyläthylen* überein, dessen unsymmetrische Constitution durch Oxydation mittels Chromsäure bewiesen wurde. Nach Beendigung der reichlichen Kohlensäureentwickelung wurde etwas überschüssiges Natriumcarbonat hinzugegeben, wobei sich Krystalle abschieden, welche abgepresst und nach vorhergehendem Trocknen bei 100° der Destillation unterworfen wurden. Es destillirt nur ein Körper (Siedep. 295—300°), der beim Erkalten plötzlich zu grossen rhombischen Prismen erstarrt, die bei 48° schmelzen. Es ist reines Benzophenon. Der Körper $C_{14}H_{12}$ ist somit asymmetrisches Diphenyläthylen oder Stilben, $CH_2{=}C{<}^{C_6H_5}_{C_6H_5}$, und das Dibromäthylen, welches ihn geliefert hat, $CH_2{=}CBr_2$ (vergl. Anschütz **79**. 786, welcher für das isomere Acetylenbromid die symmetrische Formel $CHBr{=}CHBr$ nachgewiesen hat).

Der zweite Kohlenwasserstoff, dessen Siedep. über 350° liegt, ist noch nicht rein dargestellt worden.

---

*Cu + O = CuO Hydrat .	$+19{,}0$	Cu + Cl + Wasser gelöst . .	y
H + Cl + Wasser = HCl verd.	$+39{,}3$	H + O = HO	$+34{,}5$
CuO + HCl verd. = CuCl gelöst	$+\ 7{,}5$		y $+34{,}5$
	$+65{,}8$		

woraus $y = +31{,}3$. Dies ist die Bildungswärme des gelösten Kupferchlorides. Die Bildungswärme des wasserfreien leitet man aus folgenden Reactionen ab: Fällung des Kupfersulfates durch Eisen (Favre und Silbermann, Andrews, Thomsen) und Zersetzung der verdünnten Säuren durch Eisen, zwei ganz glatte Reactionen. Andererseits hat man

$$CuCl \text{ wasserfrei} + \text{Wasser} = CuCl \text{ gelöst, entw. } \dots \ +5{,}5 \text{ (Th.)}$$

woraus

$$Cu + Cl = CuCl \text{ wasserfrei } \dots\dots \ +25{,}8.$$

Schliesslich erklärt Vf. die Fittig'sche Formel des Dibromäthylens = $CBr—CH_2Br$. für nicht mehr zulässig. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2245—47. 9. Dec. [22. Nov.] Genf.)

P. Melikoff, Ueber *Einwirkung von Unterchlorigsäure auf Akrylsäure*. Hierdurch entsteht *Chlormilchsäure*, welche identisch mit der aus Glycerinsäure und Salzsäure gewonnenen (**79**. 260) ist. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2227—28. 9. Dec. [Nov.] Odessa.)

E. Bandrowski, *Weitere Beiträge zur Kenntniss der Acetylendicarbonsäure*. Dieselbe wird durch H in Bernsteinsäure umgewandelt. Ihr Cu-Salz $C_4H_2O_4Cu + 3H_2O$; ihr Silbersalz wird durch Salpetersäure zersetzt. — Mit Brom giebt sie *Dibromacetylendicarbonsäure*. $C_4H_2Br_2O_4$, von Ag-Salz: $C_4Br_2O_4Ag_2 + {}^1/_2 H_2O$; Pb-Salz: $C_4Br_2O_4Pb$; sie ist isomer mit Kekulé's Dibrommaleïnsäure. — Durch weitere Einwirkung von Brom tritt Zersetzung ein. — Acetylendicarbonsäure wird durch Kochen mit Wasser unter Kohlensäureabspaltung (in $C_3H_2O_2$?) zersetzt. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2212—16. 9. Dec. [Nov.] 1879. Krakau.)

H. Köhler, Zur Kenntniss der *Reactionen des Aethylamins*. Als wahrscheinlichste Formel des durch Aethylamin in Quecksilberchlorid erzeugten weissen Niederschlages nimmt E. Meyer $4HgCl_2 + Hg(NHC_2H_5)_2$ an. Vf. erhielt, nach Meyer's Angaben arbeitend, abweichende analytische Resultate. Wahrscheinlich liegt ein Gemenge vor. Nach dem Kochen des Niederschlages aber erhielt er ein Filtrat, aus dem sich Krystalle von der Formel des *äthylirten weissen Präcipitates*, $Hg{<}^{Cl}_{NHC_2H_5}$, ausschieden. Der Rückstand ist nach längerem Kochen schwefelgelb und besitzt die Zusammensetzung des *Oxymercuräthylaminchlorides*, $O{<}^{HgNHC_2H_5}_{HgCl}$. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2208—11; 9. Dec. [Nov.] 1879. Delft.)

Berthelot, Bemerkungen über die *Saccharosen*. Verf. bringt sein lebhaftes Interesse an der Entdeckung des *Saccharins* (Peligot, S. 34) zum Ausdruck u. weist auf die Aehnlichkeit desselben mit der *Trehalose* hin. (C. r. **89**. 965—66. [8.] Dec. 1879.)

Ch. Rudolph, Ueber das Product der *Einwirkung von Eisenchlorid auf o-Diamidobenzol*. Die Arbeit von Koch (**79**. 808) veranlasst den Vf. zu der Mittheilung, dass obiges Product das HCl-Salz einer neuen Base, $C_{24}H_{18}N_6O$, ist. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2211—12. 9. Dec. [Nov.] 1879. Göttingen.)

Richard Meyer und **A. Baur**, Ueber *Hydroxylirung durch directe Oxydation*. Wie R. Meyer bereits früher (**79**. 504) gelegentlich angegeben, haben die Vff. auch *Normalpropylbenzolsulfosäure und Cumolsulfosäure* durch übermangansaures Kalium direct oxydirt und in die entsprechenden Oxysäuren verwandelt. Dagegen gab *Normalpropylbenzolsulfamid* bei gleicher Behandlung nicht das Amid der entsprechenden Oxalsäure, sondern *Propenylbenzolsulfamid*. Diese Versuche bestätigen die schon früher ausgesprochene Vermuthung, dass nur H-Atome in tertiärer Stellung einer directen Oxydation zu Hydroxyl fähig sind. Die Isopropylgruppe enthält ein solches H-Atom, die normale nicht. Aus demselben Grunde gelang auch früher die Ueberführung der Cuminsäure und der Isobuttersäure in die entsprechenden Oxysäuren. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2238—41. 9. Dec. [22. Nov.] Chur.)

A. W. Hofmann, Nachträgliches über *Pittakall und Eupittonsäure*. Die früher (**79**. 567) für die letztere gegebene Formel und Gleichung wird bestätigt. Na-Salz, $C_{25}H_{24}Na_2O_9$. Ba-Salz, $C_{25}H_{24}BaO_9$. Acetylverbindung krystallinisch: $C_{25}H_{24}(C_2H_3O)_2O_9$. Benzoylverb. $C_{25}H_{24}(C_7H_5O)_2O_9$. Methyläther, $C_{25}H_{24}(CH_3)_2O_9$. Aethyläther. Jodverb. $C_{25}H_{26}O_9J_4$. Durch Erhitzen mit Wasser auf 260—270° zersetzte sich die Eupittonsäure, wobei neben öligen Producten feine Nadeln entstanden, die noch einer näheren Untersuchung bedürfen. Endlich wurde das in der ersten Abhandlung erwähnte Triamin neu dargestellt und analysirt; durch Erhitzen mit Wasser auf 250° zerfällt es in eine ammoniakalische Lösung von Eupittonsäure, wobei etwas Pyrogallussäuredimethyläther und noch eine andere krystallinische Substanz entsteht. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2216—22. 9. Dec. [24.* Nov.] 1879. Berlin.)

C. Loring Jackson, Ueber die *relative Ersetzbarkeit des Broms in Brombenzylbromiden*. Forts. von **77**. 613. Je 1 g Brombenzylbromid wurde in mit Rückflusskühler versehenem Kolben mit 10 ccm absolutem Alkohol auf dem Wasserbade 7 Minuten erhitzt, alsdann wurden 25 ccm einer warmen gesättigten Lösung von Natriumacetat in 99 proc. Alkohol zugegossen und nach einer bestimmten Zeit die Einwirkung durch Zugiessen einer bestimmten Menge Wasser, die zur Fällung aller organischen Stoffe ausreichte, unterbrochen. In der filtrirten Lösung wurde das gebildete Bromnatrium durch Volhardt's Rhodantitrirmethode bestimmt. Es ergab sich:

Dauer der Einwirkung	5	10	20	30 Min.
Procent der ganzen Menge Br aus Para	26,79	39,39	54,74	58,78
„ „ „ Meta	19,42	30,26	41,54	47,43
Meta- in Proc. der entsprechenden Parazahl	72	77	76	81

Auch die Orthoverbindung wurde in Arbeit genommen, wobei man Zahlen erhielt, die auf

das Verhältniss Ortho : Para = 50 : 100 hinweisen. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2243—45. 9. Dec. [Oct.] 1879. Cambridge, V.-St.)

Louis Julius Eisenberg, Einwirkung von *Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure auf Amine*. Wie Wurster u. Roser (**79**. 711) stellte Vf. das *Ferrocyansäureanilin* (Kielmeyer) $H_4FeC_6N_6(C_6H_5NH_2)_4$ dar. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2234. 9. Dec. 1879. Wien, Lippmann's Laboratorium.)

C. Graebe, Ueber *Vorkommen von Paraleukanilin in der Fuchsinschmelze*. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2241—42. 9. Dec. [25. Nov.]

R. Nietzki, Zur Kenntniss der *Toluylendiamine*. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2236—38. 9. Dec. [Nov.] 1879. Biebrich a. Rh.)

Osc. Widmann, Ueber die *Einwirkung des Chlors auf Naphtalin-α-Sulfonchlorid und über γ-Trichlornaphtalin* (vgl. **79**. 470). Naphtalin-α-Sulfonchlorid-Tetrachlorid ($C_{10}H_7Cl_2$. SO_2.Cl)Cl_4, Dichlornaphtalin-α-Sulonchlorid, $C_{10}H_5Cl_2.SO_2.Cl$, γ-Trichlornaphtalin, $C_{10}H_5Cl_3$. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2228—31. 9. Dec. Upsala.)

Osc. Widmann, Ueber eine *Dichlornaphtalin-α-Sulfonsäure* und deren Salze (vgl. **79**. 471). Eine solche $C_{10}H_5Cl_2SO_2OH$ entsteht durch Erhitzen des Dichlornaphtalin-α-Sulfonchlorides auf 140° in Röhren. Dargestellt: das K-, Na-, Ag-, Ba-, Cu-, Pb-Salz u. Amid. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2231—33. 9. Dec. 1879. Upsala.)

C. Graebe und **W. Knecht**, *Synthese des Phenylnaphtylcarbazols*. Das neue Carbazol aus dem Steinkohlentheere ist in der That, wie vermuthet wurde (**79**. 278) ein Imidophenylnaphtalin. Dies wurde durch die Synthese aus *β-Phenylnaphtylamin* (Leiten durch glühende Röhren) bestätigt. Vff. schlagen obigen Namen vor. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2242 bis 2243. 9. Dec. [25. Nov.] 1879.)

A. Ladenburg, Ueber *künstliche Alkaloide*. Vf. weist die Identität des aus Tropin und Tropasäure bereiteten *künstlichen Atropins* (**79**. 437) mit dem natürlichen nach, und zwar durch die Analyse ($C_{17}H_{23}NO_3$; Golddoppelsalz, $C_{17}H_{23}NO_3,HCl,AuCl_3$), durch Vergleichung der Reactionen und der physiologischen Wirkung; in allen diesen Beziehungen erwiesen sich beide als vollkommen gleich.

Diese Resultate erweckten die Hoffnung, auch andere dem Atropin ähnliche Basen durch Behandlung anderer Tropinsalze mit Salzsäure zu gewinnen. Diese Hoffnung hat sich in vollem Maasse bestätigt, so dass in dieser Weise eine ganze Classe von Alkaloiden dargestellt werden kann, welche sich wie das Atropin selbst von dem Tropin ableiten, und die Vf. als *Tropeïne* bezeichnet. Am besten untersucht von diesen neuen Körpern ist bisher das *Salicyltropeïn*. Es entsteht nach längerer Behandlung von neutralem salicylsauren Tropin mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade und wird aus der Lösung durch kohlensaures Kali niedergeschlagen. Das sich ausscheidende Oel erstarrt nach einiger Zeit zu hübschen Blättchen. Diese werden filtrirt, abgepresst und in wenig Alkohol gelöst. Die Lösung scheidet beim Eingiessen in Wasser ein Oel aus, welches bald krystallinisch erstarrt. Das Salicyltropeïn wird so in weissen seideglänzenden Blättchen gewonnen, die zwischen 57 und 60° schmelzen, in Wasser schwer, in Alkohol sehr leicht löslich sind. Es ist eine starke Base, die sich in verdünnten Säuren leicht löst. Die Analyse ergab die Formel $C_{15}H_{19}NO_3$. Das Salicyltropeïn entsteht daher ähnlich wie das Atropin:

$$C_8H_{15}NO + C_7H_6O_3 = C_{15}H_{19}NO_3 + H_2O.$$

Das Chlorhydrat dieser Base krystallisirt aus Wasser in feinen glänzenden Nadeln oder in breiten Prismen. Die wässerige Lösung dieses Salzes giebt mit Platinchlorid einen aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag, der selbst in heissem Wasser schwer löslich ist. Mit Goldchlorid wird ein gelbes krystallinisches Doppelsalz erhalten. Durch Pikrinsäure entsteht ein amorpher Niederschlag. Kaliumquecksilberjodid erzeugt einen weissen käsigen Niederschlag, Gerbsäure in der neutralen Lösung eine weisse Fällung, die in verdünnter Salzsäure leicht löslich ist. Jod in Jodkalium bewirkt die Ausscheidung eines braunen Oeles. Das Salicyltropeïn ist ein Gift. 0,025 g in neutraler Lösung tödteten einen Frosch innerhalb weniger Stunden, dagegen blieben 0,05 g bei einem Kaninchen ohne jede Wirkung. Es scheinen daher, wie beim Atropin, Pflanzenfresser auch gegen dieses Gift weniger empfindlich zu sein. Auf die Pupille wirkt das Salicyltropeïn nicht.

Ausser dieser Base hat Verf. noch ein *Phtalyltropeïn* und ein *Oxytoluyltropeïn* mit Hülfe von Phtalsäure und Mandelsäure dargestellt. Das erstere erhält man sofort in schönen Krystallblättern, während das andere als Oel niederfällt und bisher noch nicht krystallisirt gewonnen werden konnte. Dasselbe ist übrigens durch ein schön krystallisirendes, auch in heissem Wasser schwer lösliches Golddoppelsalz charakterisirt. Die Analyse derselben ergab die Formel $C_{16}H_{21}NO_3,HCl,AuCl_3$. Die Lösungen des Oxytoluyltropeïns wirken auf die Pupille erweiternd.

Die Bildung von Tropeïnen aus Phtalsäure und Salicylsäure, die in ihrer Constitution von der der Tropasäure wesentlich verschieden sind, zeigt, wie gross die zu erwartende Zahl dieser Basen ist. Dieselben verdienen, ganz abgesehen von dem wissenschaftlichen Interesse, das sich an sie knüpft, eine besondere Beachtung des praktischen Nutzens wegen, den sie voraussichtlich haben können. Da diese Körper zweifellos verschieden wirkende

Gifte sind, so werden darunter auch manche für die Therapie wichtige Stoffe gefunden werden, die möglicher Weise eine grosse Rolle in der Medicin zu spielen bestimmt sind. Deshalb ist es wünschenswerth, dass diese Körper genau chemisch u. physiologisch untersucht werden, womit Vf. beschäftigt ist.

Zum Schlusse weist er noch darauf hin, dass möglicher Weise Hyoscyamin und Duboisin zu den Tropeïnen gehören, worüber er nächstens Näheres berichten wird. (Berl. Monatsber. 1879. 779—84.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

T. Kingzett, Beiträge zur *Geschichte der Fäulniss.* Versuche über das Verhalten faulender Lösungen zu übermangansaurem Kali. (Chem. News **40**. 260. 28. [20.*] Nov. 1879. London, Chem. Soc.)

A. H. Church, Ueber *Pflanzenalbinismus.* Die Fortsetzung der Versuche (**79**. 102) hat ergeben, dass weisse Blätter die Kohlensäure selbst im Sonnenlichte nicht zersetzen können; dagegen geben sie reichliche Mengen Kohlensäure an die Luft ab, analog den grünen Blättern im Dunkeln. (Chem. News **40**. 260. 28. [20.*] Novemb. 1879. London, Chem. Soc.)

Adolf Meyer, Ueber den *Einfluss der Kohlensäurevermehrung auf die Gesammtproduction der Pflanze.* Vf. kritisirt einen von **Hugo de Vries** in den Landw. Jahrbüchern von 1879. 417 beschriebenen Versuch mit Zuckerrüben (aus dem Letzterer das Resultat ableitet, dass die Intensität der Kohlensäurezerlegung mit dem Kohlensäuregehalte wächst) abfällig. (Landw. Vers.-Stat. **24**. 270—74. Decbr. [Sept.] 1879. Wageningen, Rijksproef-Station.)

H. Steffens, *Vorkommen von Jod im Curacao-Guano.* Beim Aufschliessen desselben beobachtete Vf. die Entwickelung violetter Dämpfe. Eine quantitative Bestimmung konnte noch nicht ausgeführt werden. (Z. für analyt. Chem. **19**. 50. Jan. 1880. [August 1879.] Oker a. H.)

B. C. Niederstadt, Ueber den *Ichaboe-Guano.* Dieser stammt von den Ichaboeinseln an der Südwest-Küste von Afrika, 26,25° südl. Br. und 14,16° östl. L. Der Dünger kommt zum grossen Theile frisch zur Verladung. Der Stickstoff ist darin in Form organischer Verbindungen vorhanden, welche sich beim Liegen theilweise in Ammoniak umsetzen. Zur Fixirung desselben setzt man Schwefelsäure hinzu. Eine vom Vf. analysirte Probe hatte folgende Zusammensetzung:

Kalk	21,040	Lösl. Phosphors.	8,130
Eisenoxyd	1,524	Unlösl. „	3,120
Magnesia	0,648	Organ. Substanz	21,458
Sand	3,350	Schwefels.	20,330
Chlorkalium	1,400	Feuchtigkeit	15,750
Chlornatrium	3,250		100,000

Die organische Substanz enthielt 7,99 p. c. Stickstoff, davon 2,89 p. c. als Ammoniak. (Landw. Vers.-Stat. **24**. 269—70. Dec. [Sept.] 1879. Hamburg.)

J. Nessler, *Flüssigkeit zum Aufbewahren von Pflanzenpräparaten.* Weingeist von 20 p. c. mit Zusatz von etwas schwefligsaurem Kalk: auf 200 ccm 1—2 Tropfen der 7—8 p. c. schweflige Säure enthaltenden Lösung bei leicht bleichenden Pflanzenpräparaten; die 3 bis 4 fache Menge bei Wurzeln, welche braun werden. (Landw. V.-Stat. **24**. 275—77. Dec. 1879. Carlsruhe.)

N. Gerber, *Zusammensetzung verschiedener Nahrungsmittel.* Vf. hat *condensirte Milch und Kindermehl* von verschiedenen Bezugsquellen analysirt (Wasser, Salze, Fette, Albuminate, Zucker) und stellt die Resultate mit denen anderer Analytiker tabellarisch zusammen. (Z. f. anal. Chem. **19**. 46—47. Jan. 1880. Thun.)

R. Ulbricht. Beiträge *zur Methode der Most- und Weinanalyse.* Vf. bedient sich seit 1876 zur Bestimmung des bei der Fehling'schen Probe abgeschiedenen Kupferoxyduls der bereits 1857 von Parkes (Jahresb. 1859. 690) angewendeten Methode, welche auf der von Mohr (**55**, 409) untersuchten Reaction zwischen Cyankalium und Kupferoxydsalzen beruht. (Vergl. Fleck **60**. 22; ferner Perrot **77**. 87 und Ulbricht **77**. 215). Er hat eine grössere Versuchsreihe ausgeführt, um die Genauigkeit derselben zu prüfen. Hierbei hat sich Folgendes ergeben. Die *Kupferbestimmung mittels Cyankalium* liefert sehr gute Resultate und entspricht selbst strengeren Anforderungen, wenn bei der Bestimmung des Wirkungswerthes der Cyankaliumlösung genau so gearbeitet wird, wie bei der Kupferbestimmung selbst, wenn die zu titrirende Flüssigkeit in beiden Fällen a. eine gleiche Menge freier und an Kupfer gebundener Salpetersäure, b. eine gleiche Menge freien Ammoniaks, c. eine gleiche Menge und einunddieselben Ammonsalze enthält, wenn d. durch Verdampfen der Kupferlösung, event. durch vorheriges Verdünnen mit Wasser, dafür ge-

sorgt wird, dass nach dem Titriren einunddieselbe Menge Flüssigkeit resultirt, e. der Zusatz der Cyankaliumlösung immer in gleicher Weise und innerhalb desselben Zeitraumes erfolgt, f. der Kupfergehalt der Flüssigkeit bei der Titerstellung der Cyankaliumlösung nicht erheblich vom Gehalte der zu analysirenden Flüssigkeit abweicht, g. die Bestimmung des Wirkungswerthes der Cyankaliumlösung und des Kupfergehaltes eines Untersuchungsobjectes am gleichen Tage ausgeführt werden, vorausgesetzt, dass nicht die Haltbarkeit der Cyankaliumlösung eine grössere ist, als Vf. sie fand. (L. V.-St. **24**. 253—67. Dec. [9. Sept.] 1879. Ungarisch-Altenburg.)

7. Analytische Chemie.

C. Luckow, Ueber die *Anwendung des elektrischen Stromes in der analytischen Chemie.* Verf. geht in dem vorliegenden ersten Theile seiner Arbeit zunächst auf den Inhalt dreier älterer Arbeiten von ihm ein, welche er im Jahre 1865 im Polyt. Journ. unter: „Ueber Elektro-Metall-Analyse" veröffentlicht hat, beschreibt dann die Einrichtung und Handhabung der Stromentwickeler (Meidinger'sche Batterie und Clamond's thermoelektrischen Ofen, welcher von Leybold's Nachfolger in Cöln und von J. F. Koch in Eisleben geliefert wird), und Apparate zur Messung der Stromstärke und zur Elektrolyse, und schliesst hieran Mittheilungen über das „Qualitative Verhalten der verschiedenen löslichen und unlöslichen Verbindungen der häufiger vorkommenden Elemente unter dem Einflusse des elektrischen Stromes". (Z. für anal. Chem. **19**. 1—19. Jan. 1880. Deutz.)

Eugen Trachsel, *Ergänzung der Dietrich'schen Tabelle zur Berechnung des Stickstoffes für Orte mit niedrigem Barometerstande.* Die Tabelle giebt das Gewicht von 1 ccm Stickstoff in Milligrammen für Temperaturen zwischen 5 und 25° C. und Drucken zwischen 705 und 720 mm an. (Z. f. anal. Chem. **19**. 48—49. Jan. 1880. Görbersdorf.)

R. Fresenius, Zur *Bestimmung des Schwefelgehalts der Schwefelkiese.* Verf. hat früher (1877) als beste Methode das Schmelzen mit kohlens. und salpeters. Kali und Bestimmung der Schwefelsäure in der Wasserlösung der Schmelze unter Anwendung geeigneter Vorsichtsmaassregeln empfohlen. Dies Verfahren findet Lunge (Handbuch der Sodaindustrie **1**. 96) zu umständlich und giebt der Oxydation mittels Konigswasser den Vorzug. Verf. hat nun in seinem Laboratorium durch mehrere Chemiker vergleichende Versuche anstellen lassen, welche ergaben, dass die Schmelzmethode sehr gut übereinstimmende Resultate lieferte. Bei dem anderen Verfahren dagegen waren die Barytniederschläge eisenhaltig und zeigten trotzdem ein niedrigeres Gewicht als jene. Durch Versuche wurde festgestellt, dass „alle Methoden der Schwefelbestimmung in Pyriten, bei welchen die durch Oxydationsmittel auf nassem Weg erzeugte Schwefelsäure durch Chlorbarium aus der Eisenchlorid enthaltenden sauren Lösung gefällt wird, zwei Fehlerquellen haben: den Eisenoxydgehalt des schwefelsauren Baryts und die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in der sauren, Eisenchlorid enthaltenden Flüssigkeit. Diese Fehlerquellen wirken einander entgegen und gleichen sich bald mehr bald weniger vollständig aus. Im Allgemeinen lässt sich in dieser Beziehung folgendes sagen: Erhöhter Gehalt an freier Salzsäure und rasches Abfiltriren steigern das Gelöstbleiben des schwefelsauren Baryts und vermindern seinen Eisengehalt, während ein geringer Gehalt an freier Salzsäure und Abfiltriren nach längerem Stehen das Gelöstbleiben des schwefelsauren Baryts vermindern und seinen Eisengehalt erhohen. Dabei ist geeignete und gleiche Verdünnung der zu fällenden Flüssigkeiten vorausgesetzt. Mögen daher diese Methoden auch bequem und für manche Prüfungen genügend sein, für genaue Untersuchungen kann Vf. sie nicht empfehlen, denn ein Verfahren, bei dem ein verunreinigter Körper zur Wägung kommt und als Basis der Berechnung dient und bei der andererseits erwiesenermaassen ein wägbarer Antheil der zu bestimmenden Substanz nicht gefällt, sondern im Filtrate beseitigt wird, kann als genaue Methode nicht bezeichnet werden." (Z. f. anal. Ch. **19**. 53—57. Jan. 2880.)

Teikichi Nakamura, *Bestimmung des Schwefels in der Kohle.* Die Kohle wird mit der 3—4fachen Menge kohlensaurem Kali-Natron (Pattinson wendet statt dessen Kalkhydrat an.) gemischt und in einen Platintiegel Anfangs sehr langsam bis zur beginnenden Rothgluth erhitzt. Man benutze hierzu eine Spirituslampe, um die Absorption von Schwefel aus den Verbrennungsproducten des Leuchtgases zu verhüten. Hierbei dürfen weder Rauch noch riechende Gase entweichen. Man steigert dann die Hitze bis zur hellen Rothgluth und erhitzt bis die Masse weiss oder, falls Eisen zugegen ist, rothbraun geworden ist. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und in der Lösung die Schwefelsäure wie gewöhnlich bestimmt. (Chem. N. **40**. 237. 14. [6*] Nov. London Chem. Soc.)

Ed. Donath, Ueber eine *Methode zur Erkennung und Bestimmung des Jods neben Chlor und Brom.* Diese beruht auf dem Verhalten einer Chromsäurelösung zu Jodiden, Bromiden und Chloriden. Versetzt man eine Jodkaliumlösung mit Kaliumdichromat, so wird kein Jod ausgeschieden; selbst Kaliumtrichromat scheint keine Zersetzung des Jodkaliums zu bewirken, denn als concentrirte Lösungen beider zusammengebracht wurden,

färbte sich zugesetzter Schwefelkohlenstoff nach dem Ausschütteln stets nur äusserst schwach rosenroth, was durch einen nach der Art der Darstellung des Präparates sehr wahrscheinlichen Gehalt an freier Chromsäure verursacht sein dürfte. Lösungen von Chromsäure selbst aber zu Jodkaliumlösungen zugefügt bewirken sofort Zersetzung der letzteren, wobei sich das Jod grösstentheils als graphitartiges Pulver ausscheidet und zum Theil in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Die Bromide und Chloride der Alkalimetalle erfahren aber selbst durch concentrirte Chromsäurelösungen bei gewöhnlicher Temperatur keinerlei Zersetzung. Das durch Chromsäure in Freiheit gesetzte Jod lässt sich selbstverständlich nicht direct mit Natriumdithionit messen. Deshalb wurden Versuche ausgeführt, um festzustellen, ob man das Jod durch Destillation gewinnen könne, ohne dass gleichzeitig vorhandene Brom- und Chlormetalle durch die kochende Chromsäurelösung Zersetzung erleiden. Diese ergaben mit Bestimmtheit, dass sich die Destillation mit Chromsäurelösung unter allen Umständen zu einer scharfen Bestimmung des Jods neben Chlor, resp. zur Trennung der beiden eignet; sie ist weiter unter gewissen Verhältnissen, sowie unter Einhaltung der (im Orig. näher angegebenen) Bedingungen: entsprechender Verdünnung der Chromsäurelösung und sofortiger Unterbrechung der Destillation, nachdem das Jod ausgetrieben ist, zu einer, wenn auch weniger scharfen Bestimmung des Jods neben Brom geeignet.

Die Einwirkung der Chromsäure auf Jodkaliumlösungen erfolgt wahrscheinlich nach folgendem Schema:

$$6KJ + 8CrO_3 = J_6 + Cr_2O_3 + 3K_2Cr_2O_7.$$

Es bilden sich demnach neben dem ausgeschiedenen Jod Kaliumdichromat und Chromoxyd, welches letztere durch die überschüssige Chromsäure als chromsaures Chromoxyd gelöst bleibt.

Schliesslich bemerkt Vf., dass zur Abscheidung und Bestimmung des Jods bei gewöhnlicher Temperatur in derselben Weise, wie dieses nach R. Fresenius durch salpetrige Säure in Schwefelsäure geschieht, sich Chromsäure weniger gut eignet als letzteres Reagens, welches, wie Vf. sich durch besonders angestellte vergleichende Versuche überzeugt hat, weit wirksamer und deshalb im Allgemeinen zweckmässiger ist. Ob aber dann, wenn es sich um die Bestimmung relativ geringerer Mengen von Jod neben grossen Mengen von Bromiden handelt, in welchem Falle durch salpetrige Säure in Schwefelsäure immerhin Mitausscheidung von Brom zu befürchten sein dürfte, die Anwendung der Chromsäure vorzuziehen sei, soll durch weitere Versuche festgestellt werden. (Z. f. anal. Chemie, **19**. 19—23. Jan. 1880. Leoben.)

Ed. Donath, Zur *Aufschliessung arsen-antimonhaltiger Verbindungen*. Geschieht dieselbe mit Natriumcarbonat und Schwefel, so entstehen sehr hochgeschwefelte Verbb. des As und Sb, deren Behandlung Unbequemlichkeiten bietet. Man vermeidet dies, wenn man die Aufschliessung durch (vorher geschmolzenes und wieder gepulvertes) unterschwefligsaures Natron bewirkt. (Z. f. anal. Ch. **19**. 23. Jan. 1880.)

Theodor Wilm, Zur *Bestimmung des Chroms*. Verf. hat durch zahlreiche Chrombestimmungen sich von dem bedeutenden Fehler überzeugt, den man (wie schon Souchay 1865 gezeigt hat) bei der Fällung des Chromoxyds durch Ammoniak in Glasgefässen macht. Die nähere Untersuchung ergab, dass der Fehler namentlich von der Einwirkung des aus dem zersetzten Glase gelösten Kalkes herrührt, welcher, vom Chromoxyd durch Flächenanziehung gebunden, beim Glühen die Oxydation des letzteren zu Chromsäure bewirkt. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2223—26. 9. Dec. [19. Nov.] Petersburg.)

V. Drewsen, Ueber eine neue *Methode zur Werthbestimmung des Zinkstaubes*. Vf. änderte die Methode v. R. Fresenius (**78**, 743) dahin ab, dass er den Wasserstoff in statu nascendi auf Chromsäure wirken lässt, welche dadurch glatt zu Cr_2O_3 reducirt wird. Die Bestimmung erfolgt durch Titriren mittels Eisenvitriol. (Z. f. anal. Ch. **19**. 50—52. Jan. 1880 [Oct. 1879.] Wiesbaden, Fres. Labor.)

Fred. P. Dewey, Ueber *Clarke's Methode der Trennung des Zinns vom Antimon*. (Chem. N. **40**. 267. 28. Nov. 1879.)

F. v. Lepel, Ueber das *Verhalten von Fruchtsäften verschiedenen Alters*. Verf. hat verschiedene Fruchtsäfte im reinen und frischen Zustande, sowie nach längerer Aufbewahrung untersucht. Hierzu bediente er sich des Spectroskops in Verbindung mit einer Anzahl Reagentien. Die Resultate sind in mehreren Tabellen und auf einer Spectraltafel zusammengestellt. (Z. f. anal. Ch. **19**. 24—44. Jan. 1880 [Juli 1879]. Wieck bei Gützkow.)

Leopold Weigert, Nachweis der *Salicylsäure im Wein*. Nach **Portell** (Weinlaube 1879. 389) wird die Gerbsäure durch Leim gefällt, eingedampft, der Rückstand mit Aether ausgezogen, der Aether verdunstet, der Rückstand hiervon wieder mit Wasser aufgenommen und in der Lösung mit Eisenchlorid die Salicylsäurereaction hervorgebracht. Statt dessen empfiehlt Vf. 50 ccm des Weins mit 5 ccm Amylalkohol auszuschütteln, die aufschwimmende Schicht mit der gleichen Menge Alkohol zu versetzen und mit dieser Lösung die Eisenchloridreaction vorzunehmen. Die Gerbsäure stört hierbei nicht, da sie nur spurenweis in den Amylalkohol übergeht. (Zeitschr. f. anal. Ch. **19**. 45—46. Jan. 1880. [Sept. 1879] Klosterneuburg.)

urtheilung beziehen; wir finden uns jedoch nach aufmerksamer Durchsicht darauf hinzuweisen veranlasst, dass nach geschehener Vergrösserung des Mitarbeiterkreises der innere Werth dieser Zeitschrift in ersichtlicher Weise zugenommen hat.

Organ des Centralvereins für Rübenzucker-Industrie. Der Herausgeber, durch sein treffliches Lehrbuch der Technologie allen industriellen Kreisen auf das vortheilhafteste bekannt, unternimmt es, im Verein mit vielen anerkannten Autoritäten, die Leser mit den rastlos aufeinander folgenden Neuerungen der Industrie bekannt zu machen.

Archiv f. Pharmacie. Es ist uns eine angenehme Pflicht, das früher dem „Grundriss" gespendete Lob in gleichem Maasse der Zeitschrift zuzuerkennen .... Man kann sagen, dass diese Zeitschrift sich anderen ähnlichen Werken ebenbürtig zur Seite stellen kann und sie in vielen Dingen übertrifft.

Grundriss der chemischen Technologie.

Von

Dr. Jul. Post,

Privatdocent der Chemie a. d. Universität Göttingen.

Erste Hälfte:

Fabrikation der Rohproducte.

Mit 41 dem Texte eingefügten Holzstichen und 46 Uebersichtstabellen, 1 Holzstichtafel und 2 Tafeln in Steindruck.

XII u. 467 Seiten. Preis M. 11,00.

Zweite Hälfte:

Fabrikation der Endproducte.

Mit 44 dem Texte eingefügten Holzstichen und 4 Uebersichtstabellen, 8 Holzstichtafeln und 2 Tafeln in Steindruck.

VIII u. 710 Seiten. Preis M. 14,00.

Preis vollständig in 1 Bde. M. 25,00.

Auszüge aus den Urtheilen der Presse:

Chemische Industrie. Der Verfasser hat die ihm gestellte Aufgabe in origineller und anerkennenswerther Weise gelöst. .... Das Werk kann als eine willkommene Erscheinung in der technologischen Literatur begrüsst und namentlich für das Studium der chemischen Technologie warm empfohlen werden.

Naturforscher. Die Darstellung bietet, soweit das möglich, ein wahrheitsgetreues Bild der heutigen chemischen Technik, in welchem sich wirklich eingeführte und bewährte Methoden von blossen Vorschlägen scharf sondern.

Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. Die Schrift, gleich brauchbar zum Nachschlagen, zum Selbststudium und als Leitfaden beim Unterricht entspricht in hohem Maasse ihrem Zweck; ... sie sei Berg- und Hüttenleuten auf das angelegentlichste empfohlen.

Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen. Die Vorzüge dieses Werkes im Vergleich zu anderen sind folgende: 1) Möglichst genaue Wiedergabe der Wirklichkeit bei den verschiedenen Fabrikationsbetrieben. 2) Erschöpfende Behandlung bei möglichster Kürze in der Darstellung und Prägnanz des Ausdrucks. 3) Betonung des nationalökonomischen Gesichtspunktes, dessen Bedeutung früher bei der Herausgabe von Werken gleicher Richtung unterschätzt wurde. Wir können das Werk bestens empfehlen.

Zeitschr. f. d. ges. Thonwaarenind. Die Darstellung zeugt überall von der Meisterschaft, schwierige Themata so frisch und anschaulich vorzutragen, dass das Interesse des Lesers nicht nur angezogen, sondern durch das ganze Werk hindurch rege erhalten bleibt ... es ist ein Buch, dem wir in seiner Art kaum ein zweites an die Seite zu stellen wissen.

Industrie-Blätter. Das Werk wird nicht nur als Leitfaden für den Unterricht und zum Selbststudium, sondern auch als Nachschlagebuch dem Praktiker sehr gute Dienste leisten.

Der Weinbau. Das Werk wird jeden Leser zufrieden stellen, indem nicht allein den wissenschaftlichen Anforderungen völlig genügt ist, sondern auch die praktischen Bestrebungen eingehende Besprechung erfahren haben und die eingefügten wirthschaftlichen Betrachtungen von weitgehendstem Interesse sind.

Pharmaceutische Zeitung. Man greift deshalb gern nach einem Werke, welches bei möglichster Kürze erschöpfende Auskunft giebt und sich zum Studium der chemischen Technologie wie als Nachschlagewerk gleich gut eignet und vor den klassischen Werken eines Kerl und Knapp neben seiner Neuheit noch den Vorzug grösserer Handlichkeit und Billigkeit hat.

Literar. Centralblatt. Referent nimmt keinen Anstand, das Buch mit den besten Lehr- und Handbüchern der chemischen Technologie, welche die deutsche Literatur besitzt, in eine Linie zu stellen und es auf das Angelegentlichste den Lehrern und Lernenden zu empfehlen.

Zeitschr. d. Ver. deutscher Ingenieure. Die Vorzüge, die wir an dem ersten Bande erwähnten, finden wir auch im zweiten und wünschen dem Verfasser dazu Glück, dass es ihm gelungen ist, für jedes einzelne Kapitel namhafte Autoritäten zu gewinnen.

Kurzes Chemisches Handwörterbuch

zum Gebrauche

für Chemiker, Techniker, Aerzte, Pharmaceuten, Landwirthe, Lehrer und für Freunde der Naturwissenschaften überhaupt,

herausgegeben von

Dr. Otto Dammer.

Gr. Lex.-8. III u. 820 Seiten. Preis: M. 17,000.

Urtheil des Herrn Prof. Dr. Rud. v. Wagner in Würzburg. (Im literar. Centralblatte.) Wir halten es geradezu für unsere Pflicht, das vorliegende Buch warm mit dem aufrichtigen Wunsche zu empfehlen, dass dasselbe in keiner Bibliothek eines den Naturwissenschaften freundlich gesinnten Mannes fehlen möge, und bestehe dieselbe nur in einigen Dutzenden von Büchern.

Berlin, Anfang 1880. **Robert Oppenheim, Verlagsbuchhandlung.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Preisminderung auf jährlich M. 8,00

(statt Jahrg. II. M. 16,00 u. Jahrg. III. M. 18,00)

der

Zeitschrift für das chemische Grossgewerbe.

Preis jedes Jahrganges von jetzt ab nur M. 8,00.

(Durch alle Buchhandlungen auch zur Ansicht zu beziehen.)

Nachdem sich zu Anfang des Jahres 1879 Herausgeber und Verleger der „Zeitschrift für das chemische Grossgewerbe“ entschlossen,

Umfang und Preis der Zeitschrift derart zu vermindern,

dass dem grossen Interessentenkreise, welchem der Erwerb des Blattes bisher durch seinen hohen Preis sehr erschwert wurde, die Anschaffung dieses für Viele gleichsam unentbehrlichen Werkzeuges durch Feststellung des Preises **von Jahrg. IV (1879) ab auf nur M. 8,00** wesentlich erleichtert werde, hat sich der Absatz der Zeitschrift in erfreulicher Weise gesteigert.

Aus diesem Grunde sieht sich die Verlagshandlung veranlasst, auch den Preis der Jahrgänge II (bisher M. 16,00) und III (bisher M. 18,00) **auf nur M. 8,00 für den Jahrgang herabzusetzen**, so dass von jetzt ab jeder Jahrgang der Zeitschrift nur M. 8,00 kostet, welcher Preis auch für die folgenden Jahre nicht erhöht werden wird.

Die

Zeitschrift

für das

Chemische Grossgewerbe.

Kurzer Bericht über die Fortschritte der chemischen Grossindustrie.

In Vierteljahrsheften.

Unter Mitwirkung von

L. Aubry, H. E. Benrath, K. Birnbaum, H. W. Dahlen, C. Deite, M. Delbrück, W. Eitner, C. Engler, F. Frerichs, R. Gnehm, Haushofer, A. Hilger, Alb. Jena, K. Kraut, Jos. Landgraf, A. Lehmann, C. Lintner, W. Michaelis, J. Philipp, L. Rösler, C. Rudolph, F. Rüdorff, Dr. Schiller, C. Stahlschmidt, F. Stohmann, C. E. Thiel, J. Upmann, P. Wagner, W. Weyl, H. Zwick,

sowie von

angesehenen Technologen und Technikern

herausgegeben von

Jul. Post.

hat sich innerhalb ihres jetzt vierjährigen Bestehens allseitige Anerkennung erworben, wie dies auch aus den nachstehenden Besprechungen der hervorragendsten Pressorgane hervorgeht.

Dtsch. Industrie-Ztg. Die Post'sche „Zeitschrift“ hat sich sehr rasch die vielseitigste Anerkennung zu erringen gewusst. . . . . Ein weiterer Vorzug, der alle Anerkennung verdient, ist die höchst praktische übersichtliche Anordnung des Stoffes und die knappe Fassung der Darstellung . . . Es hat daher allen Anschein, als ob die Zeitschrift sich bald eine ganz hervorragende Stellung erringen wird.

Zeitschr. der Ver. deutscher Ingenieure. So viele erfahrene Fachmänner zur Aeusserung ihrer Ansichten bewogen zu haben ist ein Verdienst, das dem Herausgeber nicht hoch genug angerechnet werden kann und welches seiner Zeitschrift einen Werth verleiht, dessen sich wohl keine andere ähnliche rühmen dürfte.

Literar. Centralblatt. Der Herausgeber der vorliegenden Zeitschrift hat sich durch seinen Grundriss der chemischen Technologie in den chemisch-industriellen Kreisen in so vortheilhafter Weise bekannt gemacht, dass eine Fortsetzung seiner literarischen Thätigkeit nur mit Freude begrüsst werden kann.

Ferner dass. Es gereicht dem Refer. zum Vergnügen constatiren zu können, dass auch der vorliegende Band allen und selbst strengsten Anforderungen genügt und einen vollständigen Bericht über die Fortschritte der chemischen Technologie im Jahre 1878 repräsentirt.

Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. Unter den Mitarbeitern gewahrt man die klangvollsten Namen, welche dem sehr nützlichen Unternehmen einen guten Erfolg sichern. Möge sich die Zeitschrift als ein vortreffliches Belehrungsmittel auch in unseren Kreisen immer mehr einbürgern, wie sie es verdient.

Zeitschr. f. d. ges. Thonindustrie. Wir haben dem früheren Bande unsere rückhaltlose Anerkennung gezollt und könnten uns heute auf die frühere Be-

W. S. g. u.

Ueber einige chemische Constanten,

von

J. V. Janovsky.

Wenn man die in den letzten zwei Decennien veröffentlichten Arbeiten über die Valenz von Odling, Wurtz bis auf die neuesten von Meyer, Naumann u. m. A. betrachtet, so findet man eine wesentlich verschiedene Auffassung des erwähnten Begriffes. Der Streit um die Valenzfrage war oft ein formaler Wortstreit, der darauf hinauslief, dass der chemische Werth von verschiedenen Standpunkten aus betrachtet, und der Name Valenz verschiedenen Begriffen beigelegt wurde.

Um allen Missverständnissen vorzubeugen, giebt Verf. in Folgendem die schon in seinen früheren Arbeiten (Ber. Chem. Ges. **9**. 696) angenommene Definition der Valenz, und fügt als zweiten Satz der Valenzlehre die Definition der Valenz zusammengesetzter organischer Verbindungen bei.

1. Die Valenz ist der Quotient des Atomgewichtes durch das Aequivalentgewicht.

2. Die Valenz der Kohlenstoffverbindungen ist gleich der Summe der Valenzen der einzelnen integrirenden Elemente plus einer Constanten.

Versteht man unter Valenz die jeweilige Sättigungscapacität der Atome, resp. Moleküle, so erscheint dieselbe variabel; versteht man aber die möglichst grösste Sättigungscapacität (das Maximum), so ist die Valenz eine constante Grösse.

In letzterer Zeit hat namentlich durch die thermo-chemischen Arbeiten Berthelot's die letztere Annahme eine Stütze gefunden. Es liegt überhaupt im Interesse einer jeden auf physikalischen Principien basirenden Wissenschaft, Constanten aufzusuchen, da dieselben allein einen Schluss auf zukünftige Thatsachen gestatten.

Da sich die Körper, bei Zugrundelegung der herrschenden Atomgewichte, in multiplen Verhältnissen verbinden, so wäre die strengste Consequenz der ersten Ansicht (variable Valenz), dass ein Körper so vielerlei Valenzen besitzt als Verbindungsstufen, wie auch Gerhardt für die Metalle angenommen hat.

Den Phosphor als tri- und pentavalent zu betrachten, hat wohl dieselbe Berechtigung, als den Kohlenstoff di- und quadrivalent anzusehen (wie H. L. Buff). Jedenfalls wird selbst consequenten Anhängern der variablen Valenz letztere Ansicht gewagt erscheinen. Doch werden sie zugeben müssen, dass es nur ein gemachter Unterschied ist, wenn man das Aethylen als gesättigt, das Kohlenoxyd aber als ungesättigt betrachtet.

Nach dem oben aufgestellten ersten Satze ist die Valenz für jedes Element eine Constante.

In der Chemie ist nie der Versuch gemacht worden, das Atomgewicht als variabel zu betrachten*; es handelt sich somit nur lediglich darum, den Nachweis zu liefern, dass das Aequivalent eine Constante ist. Diesen Beweis hat Vf. auf elektro-chemischem Wege zu liefern gesucht (a. a. O.), auch hat er daselbst chemische Gründe für die Constanz des Aequivalentgewichtes angeführt.

* Vorausgesetzt, dass das Atomgewicht in dem Sinne aufgefasst wird, wie es heute geschieht. Die Aenderung des Molekülgewichtes, welche für manche chemische Vorgänge (Aenderung des Aggregatzustandes) angenommen wird, berührt das Atomgewicht nicht.

Die Ansicht über die variablen Aequivalente hat GERHARDT zum ersten Male präcis ausgesprochen (Précis de Chimie u. a. a. O.); er kam zu dem Schlusse dadurch, dass er jede Verbindungsstufe als gesättigt betrachtete u. als Aequivalent diejenigen Mengen der Elemente bezeichnete, welche mit einer bestimmten, als Einheit angenommenen Menge des zweiten Elementes verbunden sind, beziehungsweise das letztere ersetzen. Z. B. für Eisen Fe und fe, worin fe = $^2/_3$Fe (im $FeCl_2$ und $feCl_2 = Fe_2Cl_6$) für $CuCl_2$—$cuCl_2$ (cu = $^1/_2$Cu) etc.

Es lässt sich leicht nachweisen, dass dieser Begriff der Aequivalenz ein abgeleiteter war, und zwar für Elemente analog bestimmt wie für Säurereste. GERHARDT bezeichnete schon in den früheren Arbeiten Säurereste als äquivalent, welche mit einem Atom typischen Wasserstoffes verbunden sind. ($HCl-HS^1/_2O_2$). Seit der Zeit hat der Gerhardt'sche Begriff verschiedene Metamorphosen durchgemacht, bis er endlich als variable Valenz wieder auftauchte. Die Frage, ob die Valenz variabel oder constant, hängt somit innig mit der Ansicht über das Aequivalent zusammen. Es lässt sich nicht leugnen, dass die Lehre der variablen Valenz eine nothwendige Consequenz der Lehre GERHARDT's war; heutzutage ist sie nicht nothwendig und erscheint nur so lange gerechtfertigt, als man den empirischen Standpunkt festhält.

Die Körper treten gegen verschiedene Elemente mit verschiedenem Vereinigungsstreben auf; z. B. das Arsen tritt dem Sauerstoffe und Schwefel fünfwerthig, dem Chlor, Brom und Jod gegenüber dreiwerthig auf. Aehnlich verhalten sich Atomgruppen, wie z. B. C_3H_5, welches dem OH dreiwerthig und einwerthig gegenübertritt. Wenn man nun aus diesen Fällen sofort den Schluss auf die Veränderlichkeit der Valenz zieht, so ist dies ein Schluss, der seiner tieferen Begründung entbehrt. Es ist ein Schluss, wie sie in den Naturwissenschaften oft gemacht werden, aus der Wirkung auf die Ursache ohne vorhergehende Elimination aller übrigen collocirenden Ursachen.

Vor Allem sei bemerkt, dass, streng genommen, der Werth nur bezüglich eines bestimmten Elementes (z. B. H oder besser Cl) angenommen werden sollte; dass die Natur des Elementes von Einfluss ist, sehen wir ja an den meisten, selbst analogen Verbindungen.

So verbindet sich P leicht mit Cl zu PCl_5; aber mit Br und J nur zu PBr_3 und PJ_3 im Maximo etc.; im Allgemeinen kann gesagt werden, dass unter analogen Elementen dasjenige sich mit einem bestimmten Elemente am leichtesten verbindet, dessen Masse (Atomgewicht) bei der Vereinigung die kleinste ist. Die Masse allein ist hier nicht entscheidend; eine kurze Ueberlegung zeigt, dass die chemische Verbindung ein Resultat vieler collocirender Ursachen ist — somit ist auch das, was wir Valenz nennen, eine Function mehrerer Ursachen.

Das Problem des Chemikers ist schwierig, wenngleich weniger allgemein in diesem Falle als das des Physikers, da der Chemiker bei der Prüfung des Einflusses verschiedener Ursachen nur mit bestimmten Mengen (Atomen) rechnen muss. Aber doch sind Factoren zu erwägen, die vorläufig ungenügend gekannt sind, oder aber deren gegenseitiger Zusammenhang noch nicht festgestellt ist, die endlich so mannigfaltig sind, dass die Einführung eines Calküls ohne Weiteres nicht zulässig ist.

Ein wirklicher Aufschluss über die Anziehung der Atome liegt entschieden nicht in empirischen chemischen Reactionen und kann uns nur durch die Molecularphysik gegeben werden. Vorläufig, so lange noch diese Daten fehlen, ist jedenfalls diese Hypothese vorzuziehen, welche eine Zurückführung auf bislang unbestrittene Thatsachen gestattet, den meisten Thatsachen entspricht und einen wahrscheinlichen Schluss auf zukünftige Thatsachen erlaubt.

Ehe Vf. eine eingehendere Betrachtung über die Valenz anführt, fügt er eine Bemerkung über das Aequivalent hinzu. Kein Begriff hat in der Chemie wohl so eine Aenderung erfahren, wie der Aequivalentbegriff. Man erinnere sich nur an die Ansichten von WOLLASTON, DALTON, BERZELIUS, GMELIN, GERHARDT, MENDELEJEFF u. m. A. Vf. hat versucht, den Ausdruck für das Aequivalent (**76**. a. a. O.) aus dem Joule'schen Gesetze abzuleiten und bezeichnet $Aq = E.\frac{Ae}{H}.W$, worin Ae die in der Zeiteinheit von der Stromeinheit ausgefällte Quantität, W die Aequivalentwärme und H die Potentialabnahme, E endlich das mechanische Wärmeäquivalent bedeutet. Aus obigem Satze, in welchem E, Ae, H, W Constante sind, erhellt dann Aq = const. Der Begriff des elektrochemischen Aequivalentes gewinnt erst durch die Lehren der Wärmetheorie eine reelle Bedeutung. Das Aequivalentsein (Gleichwerthigsein) setzt einen Maassstab voraus, welcher womöglich absolut sein soll. In unserer Wissenschaft wurden selten Versuche gemacht, das Aequivalent auf absolutes Maass zurückzuführen; unsere moderne Definition des Aquivalentes „als die relative" Gewichtsmenge, in welcher sich die Körper gleichwerthig ersetzen, bedarf noch einer Ergänzung, nämlich das tertium comparationis der Gleichwerthigkeit. Dieser Maassstab ist nur in der chemischen Arbeit zu suchen. Danach wären als gleichwerthig jene Elementmengen zu bezeichnen: die beim Ein- oder Austritte aus einer als Einheit angenommenen Verbindung eine gleiche Arbeit leisten, beziehungsweise absorbiren (z. B. diejenigen Gewichtsmengen wären als äquivalent aufzufassen, die die gleiche Arbeit leisten, wie ein Atom Wasserstoff bei der Verbindung zu Wasser).

Die Wahl des Wasserstoffes als Einheit und des Wassers als Einheit der Verbindung hätte das für sich, dass sie einen leichten Uebergang zur Jacobi'schen, somit auch zur absoluten Weber'schen Einheit ermöglichte. Durch die Proportionalität der chemischen Arbeit und Wärme ist es möglich, die erstere zu messen. Doch sind trotz der zahlreichen Untersuchungen (BERTHELOT, THOMSEN etc.) spärliche Resultate erlangt worden; eines der wichtigsten, welches auch für die Valenz (als den Maximalwerth der Vereinigung) von grosser Bedeutung ist, ist der von BERTHELOT (Ann. Chim. [5.] 4) ausgesprochene Satz: „dass die chemische Veränderung, welche sich ohne fremde Energie vollzieht, zur Erzeugung desjenigen Körpers strebt, welcher am meisten Wärme entbinden kann." Jedoch ist Folgendes zu erwägen: Die chemische Verbindungswärme ist nicht nur äquivalent der Arbeit, welche durch Vereinigung der Atome zu einem Moleküle sich etablirt, es kommt noch der Einfluss der specifischen Wärme, die Aenderung des Aggregatzustandes in Betracht; Factoren, deren Zusammenhang bislang nicht klar dargelegt wurde. Leichter erlaubt das Joule'sche Gesetz eine indirecte Bestimmung. Dasselbe drückt die Aequivalenz der Stromarbeit und Wärme aus, das Faraday'sche Gesetz den Zusammenhang zwischen der Stromarbeit und dem chemischen Aequivalente. Thatsächlich hat auch H. BUFF, wenngleich empirisch, diese Bestimmungen gemacht. Eine Variabilität des Aequivalentes scheint somit nach den Grundlehren der heutigen Physik unzulässig.

Die Beweise, welche manchmal dafür angeführt werden, sind nicht stichhaltig. Wenn man behauptet, dass dieselbe Strommenge in derselben Zeit $HgCl_2$ und $HgCl$ zersetzt (oder ähnliche Verbindungen), so wird der Fehler im Calkül liegen; denn die Stromarbeit ist der Wärmemenge der Elektrolyten proportional, die Verbindungswärme ist gleich der Trennungswärme; es kann nun offenbar bei der Zersetzung von $HgCl$ und $HgCl_2$ nicht die gleiche

Wärmemenge absorbirt werden, da sonst bei der Vereinigung von $HgCl + Cl$ die Wärme $= \vartheta$ wäre, was absurd ist.

Nach dem Gesagten erscheint die Valenz V als der Quotient des Atomgewichtes durch das Aequivalent

$$V = \frac{At}{Aq} = \text{Const.}$$

Der zweite Satz, der im Eingange aufgestellt wurde und der sich mathematisch ausdrücken lässt:

$$V = \sum_1^m (v-2)\, n + k,$$

worin V = Valenz der organischen Kohlenstoffverbindung, v = die Valenz der integrirenden Elemente, n = die Anzahl der Atome derselben, m = die Zahl der integrirenden Elemente und k eine Constante ist, bedarf einer eingehenderen Erläuterung. Er ist offenbar von dem ersten abhängig. Die Constante k ist für Körper, denen eine einfache Bindung beizulegen ist, $=2$, so dass der Satz übergeht in $\sum_1^m (v-2)\, n + 2$.

Die Anwendung erhellt aus folgenden Beispielen:

1.	C_2H_6	$V=(4-2)2+(1-2)6+2=0$	gesättigt
2.	C_2H_5	$V=(4-2)2+(1-2)5+2=1$	werthig
3.	C_3H_6	$V=(4-2)3+(1-2)6+2=2$	„
4.	C_3H_5	$V=(4-2)3+(1-2)5+2=3$	„
5.	C_2H_6O	$V=(4-2)2+(1-2)6+(2-2)1+2=0$	
6.	C_3H_9N	$V=(4-2)3+(1-2)9+(3-2)1+2=0$	etc.

Zuerst ist zu bemerken, dass diese Formel durchweg einfache Bindung voraussetzt.* Die erste Consequenz der Ansicht über die variable Valenz ist bei der Uebertragung auf zusammengesetzte Verbindungen die Annahme der doppelten Bindung. Es ist eigenthümlich, dass die meisten Anhänger der constanten Valenz doch doppelte Bindung annehmen, obwohl diese Annahme der constanten Valenz widerspricht. Bequem ist jedenfalls die Annahme, sie war auch unbestreitbar für unsere Wissenschaft von grossem Nutzen. Unumgänglich nothwendig ist sie nicht, ja sie entbehrt einer tiefer gehenden Berechtigung. Die Hypothese der doppelten Bindung erlaubt eine Umschreibung, aber keine genügende Erklärung von Erscheinungen. Wenn es bis jetzt noch nicht gelungen ist, diese Ansicht ganz zu umgehen, so tiegt das in der mangelhaften Entwickelung unserer Theorie. Uebrigens in anderer Form als jetzt, ist es keine unmögliche Hypothese. Unzulässig erscheint es nur, wenn man Körper als gesättigt betrachtet, die thatsächlich sich ohne Weiteres addiren, also der directen Anziehung fähig sind. Das Experiment liefert selbst in dem Falle keine Berechtigung. So bildet das Aethylen, dem man gerne die Constitution $CH_2{=}CH_2$ giebt, das aber nach des Vf's. Formel $-CH_2-CH_2-$ geschrieben werden muss, durch Addition folgende Producte:

$$\begin{matrix} CH_2- \\ | \\ CH_2- \end{matrix} + Cl_2 = \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} + HJ = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2J \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} + ClOH = \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} \text{ etc.}$$

Auch ist die theilweise ringförmige Gruppirung für die Verbindungen der zweiwerthigen Reste nicht nothwendig. Das Propylen C_3H_6 ergiebt nach der oben angeführten Formel den Werth = 2. Die einfachste Formel ist somit: $CH_3-\overset{|}{C}H-\overset{|}{C}H_2$. Das Propylenoxyd ist somit auch zweiwerthig:

$CH_3-CH-CH_2$ (mit O am mittleren C und einer freien Valenz am CH_2), wie aus obiger Formel $(4-2)3 + (1-2)6 + (2-2)1 + 2 = 2$ erhellt, nicht aber

$CH_3-CH-CH_2$ (mit O ringförmig an beide C gebunden); auch das Experiment weist die obere Art der Atomverkettung nach, denn:

---

* Für die Kohlenwasserstoffe der Benzolgruppe ginge sie nach der jetzigen Auffassung in $\sum_1^m (v-2)\, n - 6$ über.

$CH_3—CHO—CH_2 + H_2 = CH_3—CHOH—CH_3$. Das Propylenoxyd liefert secundären Propylalkohol. Das Allyl (C_3H_5) wird allgemein als gesättigt, somit einwerthig betrachtet. Es hat diese Ansicht einen praktischen Werth, da sich die Allylverbindungen in vielen Fällen analog den einwerthigen Verbindungen $C_nH_{2n+1}X$ verhalten. So lange dies nur aus classificatorischen Gründen geschieht, mag es hingenommen werden, aber ohne Weiteres dann aus der unbegründeten und nur versuchsweise aufgestellten Formel $—CH_2—CH=CH_2$ Schlüsse zu ziehen, ist unstatthaft. Man legt dem Allyl nicht wegen der Atomverkettung die Formel bei, sondern weil es ein Aldehyd und eine einbasische Säure liefert, so wie Aethyl.

Nun aber sprechen Thatsachen für die Dreiwerthigkeit; also Zweiwerthigkeit des Allylalkohols, wie auch aus der oben angeführten Formel erhellt.

$$(4—2)3 + (1—2)5 + 2 = 3 \text{ und}$$
$$(4—2)3 + (1—2)6 + (2—2).1 + 2 = 2.$$

Das Experiment unterstützt diese Behauptung. Da:

$$—CH_2—CH—CHCl + Cl_2 = CH_2Cl—CHCl—CH_2Cl.$$

Sonst ist der Unterschied zwischen dem Allylreste und Propylreste ohnehin ein willkürlicher, da das Allylchlorid durch Addition in Propenylchlorid oder Trichlorhydrin übergeht. Auch die Analyse deutet auf den Zusammenhang, da aus Propenylalkohol durch Wasseraustritt Akrolein entsteht.

$$CH_2OH—CHOH—CH_2OH = CH_2—CO—CH_2 + H_2O.$$

Das Akroleïn braucht somit vier einatomige Gruppen, um in Propenylalkohol überzugehen. Die obige Formel ergiebt für Akroleïn $(4—2)3—(1—2)4 + (2—2)1 + 2 = 4$. Auch die Synthese des Triäthylhydrins spricht für die oben ausgesprochene Ansicht. Diese Formeln sind sogar noch bequemer, da man keine moleculare Umlagerung anzunehmen braucht.

Obige Beispiele hat Vf. nur zur Erläuterung der aufgestellten Formel, wie auch zu ihrer Begründung vom experimentellen Standpunkte angeführt. Er behält sich vor, in einer weiteren Abhandlung Untersuchungen über moleculare Umlagerung, sowie über die sogen. Aenderung des Molekülgewichtes (der dritten Constanten) darzulegen. (Wiener Sitzungsb. **78**. II. Abtheilung 1004—12. 19. Dec. 1878.)

Kleine Mittheilungen.

Neuerungen auf dem Gebiete der Jodindustrie und Bestimmung des Jods, von Bruno Wetzig. Von den neuerdings eingeführten, theils nur in Vorschlag gebrachten Processen, denen man die Algen unterwirft, verdient vor allen Dingen der von **Pellieux** und **Mazé-Launay** Beachtung, weil er einerseits eine nicht zu unterschätzende Neuerung einführt, weil er aber vor allen Dingen sich als praktisch und gut durchführbar erwiesen hat. Bei diesem Process lässt man die Pflanzen, sowie sie vom Meere angeschwemmt werden, während 4 bis 5 Tagen möglichst gut abtropfen, um sie von dem anhaftenden Wasser zu befreien; hierauf unterwirft man sie einer Gährung, bis schliesslich der Eintritt der Fäulniss erfolgt. Der Zweck, den man bei der Gährung befolgt, ist, die Algen in einen Zustand überzuführen, in welchem die Einäscherung ohne Jodverluste stattfinden kann. Nach des Verfassers Ansicht darf man sich den Vorgang bei der Gährung bezieh. Fäulniss in folgender Weise erklären: Die in den Algen vorhandenen Schwefelverbindungen werden bei Beginn der Fäulniss in Schwefelalkalien oder Schwefelwasserstoff umgewandelt; der letztere wirkt zersetzend auf vorhandene organische Jodverbindungen ein, es bildet sich Jodwasserstoff; dieser letztere wirkt zersetzend auf vorhandene Schwefelalkalien, es bildet sich KJ oder NaJ, welches feuerbeständig ist. In dem Processe von Pellieux erfolgt die Einäscherung der Algen, nachdem sie den gewünschten Grad von Fäulniss erreicht haben, in Schachtöfen von 5 bis 6 m Höhe. Die während der Gährung entstehenden Wässer zeigen ein specifisches Gewicht von 8° B., sie werden sorgfältig gesammelt und eingedampft; sie sind sehr reich an Jod. Die Resultate, welches dieses Verfahren gibt, sind sehr befriedigende; man erhält mit einem Aufwand von 100 bis 110 Franken 1 t Varech mit einem durchschnittlichen Gehalt von 1 p. c. Jod; dies ist das 3 fache des früheren durchschnittlichen Jodgehaltes.

Ein anderer Process ebenfalls mit Anwendung einer Gährung ist von **Thiercelin** vorgeschlagen worden. Er besteht darin, dass man die Algen in neben einander liegenden Behältern einer methodischen Gährung unterwirft und so den Gehalt der Gährungswässer an löslichen Salzen anreichert. Methodisch wird die Gährung dadurch, dass man die frischen Algen stets mit den Wässern einer frühern Gährung überdeckt. Die auf diese Weise concentrirten Gährungswässer zeigen ein specifisches Gewicht von 15 bis 18° B. Der hauptsächlichste Zweck aber bei dieser Concentration ist, mit der Erhöhung des Salzgehaltes auch den Alkoholgehalt zu erhöhen, um auf

vortheilhafte Weise den Alkohol abzudestilliren, welcher sich bei der Gährung bildet. Die Algen werden, sobald sie den gewünschten Grad von Gährung zeigen, durch Pressen von den Wässern befreit und darauf der Verbrennung unterworfen. So gut die Idee, welche diesem Verfahren zu Grunde liegt, auch sein mag, so dürfte sie doch kaum ausführbar sein. Denn eine regelmässige, methodische Füllung der Behälter mit Algen ist nur in den seltensten Fällen möglich, da das Meer die Pflanzen eben anschwemmt, wenn es will. Sodann aber ist die Menge des bei der Gährung sich bildenden Alkohols durchaus nicht so bedeutend, um die Gewinnung vortheilhaft zu machen. Sobald aber die geringe Menge des Alkohols eine Destillation nicht gestattet, muss sofort auch die methodische Gährung und das Pressen der Algen als völlig zwecklos und zu kostspielig verworfen werden. Denn eine Concentration der Gährungswässer kann sich nur vollziehen auf Kosten des Salzgehaltes der Algen.

Eine weitere Methode wurde von **Herland** empfohlen. Nach derselben soll man die Algen, sobald sie dem Meere entnommen sind, auf einem System von Stangen oder Leinen trocknen, um so dem Jodverluste vorzubeugen, den atmosphärische Niederschläge beim längeren Liegenlassen der Pflanzen verursachen. Das Trocknen dauert je nach der Witterung 2 bis 7 Tage. Die getrockneten Pflanzen werden vortheilhaft in Meiler ähnlichen Haufen übereinander geschichtet, mit nassen Algen überdeckt und nun verkohlt, ganz analog dem Verfahren der Kohlenbereitung in Meilern. Das in Vorschlag gebrachte Verfahren des Trocknens dürfte sich nur für geringe Mengen als praktisch erweisen. Für eine mittlere Fabrik jedoch, welche täglich gegen 2000 k Aschen verarbeitet, ist das Aufhängen von zuweilen 50 bis 60 t Algen eine missliche Arbeit. Was die Verkohlung der Algen anlangt, so dürfte diese sehr zu empfehlen sein; man erhält dadurch ein an Jod reiches Rohmaterial, das sich ausserdem auch sehr leicht auslaugen lässt. Die Verkohlung der Algen hat Verf. übrigens zweckmässiger in einem kleinen Schachtofen ausgeführt, indem die Pflanzen durch schnellen Niedergang nur kurze Zeit mit der Flamme in Berührung blieben. Die Auslaugung des Rohmaterials in den Jodfabriken ist meist eine doppelte. Man laugt zuerst mit kaltem Wasser und erhält so den grössten Theil von NaCl, von KCl und die Jodkalien in Lösung. Eine zweite Auslaugung erfolgt mit heissem Wasser. Dieser zweite Auszug hält wenig NaCl; er enthält KCl, vor allen Dingen aber ist er sehr reich an K_2SO_4. Diese doppelte Laugerei mit kaltem und heissem Wasser, mit der man also bereits eine Trennung der Salze bewerkstelligt, ist der Grund, dass ich bis jetzt das Shank'sche System noch nicht recht in der Varechlaugerei einbürgern wollte, obgleich auch dieses ohne grosse Schwierigkeiten eine doppelte Laugerei gestattet. Die Abscheidung des Jodes aus den von 6 bis 15 p. c. Jod haltenden concentrirten Laugen geschieht sehr vortheilhaft durch Kaliumchlorat; bei der vorhergehenden Zersetzung der Schwefelverbindungen in den Jodlaugen verwendet man anstatt der theuern Schwefelsäure weit günstiger Chlorwasserstoffsäure. Bei der Ausfällung des Jodes mittels $KClO_3$ verfährt man so, dass man stets nur den grössten Theil desselben ausfällt, ein Theil des Jodes wird theils unzersetzt als Jodkalium, theils aufgelöst in Jodkalium in der Lauge gelassen. Sobald das Jod sich zu Boden gesetzt hat, wird abgelassen und filtrirt. Die ablaufende Lauge wird mit wenig Schwefligsäure versetzt, um das gelöste Jod in Jodwasserstoff überzuführen, und sodann den in Fabrikation sich befindlichen, weniger concentrirten Laugen wieder zugegeben. Das gefällte Jod wird mit wenig Wasser gewaschen, gepresst, gut getrocknet und sodann der Sublimation unterworfen. In gut getrocknetem Zustande enthält es 80 bis 84 p. c. Jod; die hauptsächlichste Verunreinigung ist Schwefel.

Die Methode, das Jod durch Kaliumchlorat auszufällen, ist bequem und billig; man braucht hierzu keine grossen Apparate und hat die Menge des zuzusetzenden Chlores ganz genau in der Hand, was beim Einleiten von gasförmigem Chlor nicht der Fall ist. Billig ist die Methode, wenn man erwägt, dass nach der Theorie 1 k $KClO_3$ 6 k Jod ausfällen kann; thatsächlich stellt sich dieses Verhältniss nur wie 1 : 4; doch auch unter diesen Umständen repräsentirt das Kaliumchlorat keinen grossen Gegenstand im Vergleich zu den hohen Jodpreisen.

Durch das besprochene Zurückgeben der Laugen, aus denen Jod durch Kaliumchlorat ausgefällt wurde, zu den in Fabrikation befindlichen weniger concentrirten Laugen werden mit der Zeit dieselben reich genug an *Brom* dargestellt, dass auch dieses nur in geringer Menge im Varech vorkommende und weniger werthvolle Element noch mit Vortheil gewonnen werden kann. Die Trennung des Jodes von Brom lässt sich durch einfache Ausfällung des Jodes bewerkstelligen. So war es dem Verfasser möglich, eine Bromlauge zu erhalten mit 6 p. c. Brom und nur 0,08 p. c. Jod mittels einer einfachen Ausfällung des Jodes durch Kaliumchlorat.

Ein Nachtheil, welchen das Zurückgeben der Laugen mit sich bringt, ist freilich, dass die der Mutterlauge zugeführte Endlauge eine Abscheidung von Schwefel hervorruft, welcher dem ausgebrachten Chlorkalium ein schlechtes Aussehen verleiht. Von den vielen zur *Bestimmung des Jodes* angegebenen Methoden haben für Varechanalysen nur sehr wenige praktischen Werth. Verfasser hat die meisten einer Prüfung unterzogen. Die von Wallace und Lamont empfohlene Methode, Jod durch salpetersaures Silber zu fällen und durch Waschen mit Ammoniak das mit niedergeschlagene Brom- und Chlorsilber zu lösen, gibt befriedigende Resultate, sobald Brom nur in sehr geringen Mengen vorhanden ist; man muss aber hierzu die Varechlaugen erst eindampfen und den Rückstand schmelzen, um organische Verbindungen zu zerstören. Die häufig angewendete Methode, Jod durch SO_2 und $CuSO_4$ auszufällen, gibt annähernde Resultate, sobald kein Brom und keine organischen Säuren vorhanden sind, was jedoch meist der Fall ist. Der von Mohr angegebene

Weg, mit schwefelsaurem Eisenoxyd und Schwefelsäure das Jod auszutreiben und in einer Lösung von Jodkalium aufzufangen, ist umständlich. Um genaue Resultate zu erhalten, ist es hierbei ebenfalls nöthig, die Varechlaugen, in denen Jod bestimmt werden soll, zur Trockne einzudampfen und den Rückstand zu schmelzen; ferner braucht man zur vollständigen Austreibung des Jodes einen Absorptionsapparat. Eine Vereinfachung dieser Bestimmungsweise, Verdunstenlassen des Schwefelwasserstoffes und Weglassen des Absorptionsapparates, wie sie vor kurzer Zeit O. Schott S. 681 angibt, ist nicht rathsam; die von Schott als Belege angeführten Analysen lassen erkennen, dass der gefundene Werth vom wahren Jodgehalt selbst bis zu 22 p. c. abweichen kann. Das Jod durch Destillation auszutreiben, ist überhaupt nie empfehlenswerth, sobald es sich darum handelt, nach Austreibung des Jodes noch das Brom zu bestimmen, weil man bei der Destillation stets ein Uebergehen von Bromwasserstoffsäure zu befürchten hat.

Die einfachste, bequemste und sicherste Methode ist die von **Fresenius** angewendete: Ausfällung des Jodes durch in Schwefelsäure gelöste Untersalpetersäure, Aufnehmen des Jodes in Schwefelkohlenstoff und Titriren mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron. Da dem Verfasser die Auflösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäure nicht immer zu Gebote stand, suchte er die Untersalpetersäure durch Eisenchloridlösung und wenig Schwefelsäure zu ersetzen und zwar mit bestem Erfolg. Von einer concentrirten Jodlauge, welche nach der Betriebsberechnung gegen 7 p. c. Jod und 4 p. c. Brom halten konnte, wurde je 1 cc ohne jede vorbereitende Operation mit Eisenchlorid und Schwefelsäure behandelt und Jod durch Schwefelkohlenstoff aufgenommen. Es wurde in 1 cc gefunden: 0g,0660 und 0g,0651 Jod. In derselben Lauge wurde das Jod durch Palladiumchlorür aus gefällt und 0,0665 g gefunden. Dieselbe Lauge, nach der von O. Schott angegebenen Methode behandelt, ergab 0,057 g und 0,0603 g Jod.

Zur besseren Prüfung wurden von einer Jodkaliumlösung, welche in 1 cc 0,00329 g Jod enthielt, 10 cc mit Eisenchlorid und Schwefelsäure versetzt und das Jod durch Schwefelkohlenstoff aufgenommen, es wurde gefunden in 10 cc = 0,0332 g und in 1 cc = 0,00325 g Jod. Die Aufnahme des Jodes durch den Schwefelkohlenstoff geht sehr gut von Statten; ein dreimaliges Digeriren ist genügend, um die letzten Spuren Jod aufzunehmen. Die ganze Operation der Jodbestimmung kann man in $1^1/_2$ Stunden bequem vollenden. (Pol. Journ. **234.** 216—220. Anf. Nov. [Aug.] Oviedo, Asturias.)

Production der Bergwerke u. Salinen des Preussischen Staates im J. 1878.

Producte	Menge der Production Centner	Werth der Production Mark
I. *Bergwerksproduction.*		
1. Mineralkohlen und Bitumen.		
a. Steinkohlen	710,003,348	178,045,608
b. Braunkohlen	176,827,353	27,991,096
c. Graphit	—	—
d. Asphalt	520,000	560,000
e. Erdöl	—	—
Summe 1	887,350,671	206,596,704
2. Mineralsalze.		
a. Steinsalz	2,215,162	641,380
b. Kaïnit	1,234,639	549,414
c. Andere Kalisalze	4,923,000	1,943,326
d. Bittersalze (Kieserit, Glaubersalz etc.) .	—	—
e. Borazit	1,590	12,115
Summe 2	8,374,391	3,146,235
3. Erze.		
a. Eisenerze	59,117,446	19,727,388
b. Zinkerze	11,916,770	11,384,466
c. Bleierze	2,799,718	20,063,964
d. Kupfererze	7,328,630	8,207,520
e. Silber- und Golderze	35	28,412
f. Zinnerze	—	—
g. Quecksilbererze	—	—
h. Kobalterze	913	11,818

Producte.	Menge der Production Centner	Werth der Production Mark
i. Nickelerze	210	7,099
k. Antimonerze	678	4,109
l. Arsenikerze	11,833	25,823
m. Manganerze	88,146	159,460
n. Wismutherze	—	—
o. Uranerze	—	—
p. Wolframerze	—	—
q. Schwefelkies	1,915,017	1,226,504
r. Sonstige Vitriol- und Alaunerze	450,703	41,128
Summe 3	83,630,099	60,888,491
Summe I.	979,355,161	270,631,430
II. *Gewinnung von Salzen aus wässeriger Lösung.*		
1. Kochsalz (Chlornatrium)	4,366,052	5,294,084
2. Chlorkalium	837,167	4,316,050
3. Chlormagnesium	50,000	75,000
4. Schwefelsaure Alkalien:		
a. Glaubersalz	118,480	342,157
b. Schwefelsaures Kali	97,466	312,656
c. Schwefelsaure Kalimagnesia	72,126	63,010
5. Schwefelsaure Magnesia	127,729	12,241
6. Schwefelsaure Erden:		
a. Schwefelsaure Thonerde	—	—
b. Alaun	52,094	399,452
Summe II.	5,721,114	10,814,650

(Z. f. d. B.-, H.- und Salin.-Wes. im Preuss. Staate; B.- u. H.-Z. **38.** 415. Nov.)

Inhalt: Bandrowsky, E., Acetylendicarbonsäure 52. — Berthelot, Relation zwischen der Lösungs- und Verdünnungswärme 49; Ueber das Kupferchlorür 49; Ueber die Saccharosen 52. — Church, A. H., Pflanzenalbinismus 54. — Demole, E., Constitution des Dibromäthylens 51. — Dewey, Fr. P., Trennung des Zinns vom Antimon 56. — Donath, Ed., Erkennung und Bestimm. des Jods neben Chlor und Brom 55; Aufschliessung arsen-antimonhaltiger Verbb. 56. — Drewsen, V., Werthbest. des Zinkstaubes 56. — Eisenberg, L. J., Einwirkung von Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure auf Amine 53. — Fresenius, R., Bestimmung des Schwefelgehaltes der Schwefelkiese 55; Bestimmung des Jodes 63. — Gerber, N., Zusammensetzung verschiedener Nahrungsmittel 54. — Graebe, C., Paraleukanilin in der Fuchsinschmelze 53. — Graebe, C., und W. Knecht, Synthese des Phenylnaphtylcarbazols 53. — Herland, Jodindustrie 62. — Hofmann, A. W., Pittakall und Eupittonsäure 52. — Jackson, C. L., Relative Ersetzbarkeit des Broms in Brombenzylbromiden 52. — Janovsky, J. V., Chemische Constanten 57. — Kingzett, T., Zur Geschichte der Fäulniss 54. — Köhler, H., Reactionen des Aethylamins 52. — Ladenburg, A., Künstliche Alkaloide 53. — Leeds, A. R., Vermeintliche Bildung von Ozon bei der Krystallisation von Jodsäure 51; Ozonisatoren 51. — Lepel, F. v., Verhalten von Fruchtsäften verschiedenen Alters 56. — Lukow, C., Anwendung des elektrischen Stromes in der analytischen Chemie 55. — Melikoff, P., Einwirkung von Unterchlorigsäure auf Akrylsäure 52. — Meyer, Ad., Einfluss der Kohlensäurevermehrung auf die Gesammtproduction der Pflanze 54. — Meyer. R., und A. Baur, Hydroxylirung durch directe Oxydation 52. — Nessler, J., Flüssigkeiten zum Aufbewahren von Pflanzenpräparaten 54. — Niederstadt, B. C., Ichaboe-Guano 54. — Nietzki, R., Toluylendiamine 53. — Pellieux und Mazé-Launay, Jodindustrie 61. — Philipp, J. und P. Schwebel, Wolframbronce 51. — Phipson, T. L., Neue und alte Ansichten über den status nascens 49. — Production der Bergwerke und Salinen in Preussen im J. 1878 64. — Rudolph, Ch., Product der Einwirk. von Eisenchlorid auf α-Diamidobenzol 53. — Steffens, H., Vorkommen von Jod im Curacao-Guano 54. — Teikichi Nakamura, Bestimmung des Schwefels in der Kohle 55. — Thiercelin, Jodindustrie 61. — Tommasi, D., Status nascens 49. — Trachsel, E., Tabelle zur Berechnung des Stickstoffes für Orte mit niedrigem Barometerstande 55. — Ulbricht, R., Most- und Weinanalyse 54. — Weigert, L., Nachweis der Salicylsäure im Weine 56. — Wetzig, B., Jodindustrie und Bestimm. des Jodes 61. — Widmann, O., Einw. des Chlors auf Naphtalin-α-Sulfonchlorid und über γ-Trichlornaphtalin 53; Dichlornaphtalin-α-Sulphonsäure 53. — Wilm, Th., Bestimmung des Chroms 56.

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

Hierzu eine literarische Beilage von Robert Oppenheim in Berlin.

271880

No. 5. **Chemisches Central-Blatt.** 4. Februar 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Ad. Würtz, Antwort an H. St.-Cl. Deville: Ueber die *Zersetzungstemperatur der Dämpfe*. (S. 4.) Vf. macht zunächst Mittheilungen über die von ihm benutzten Apparate. Die bei 160 mm, sowie bei gewöhnlichem Drucke ausgeführten Versuche mit Chloral ergaben Temperaturschwankungen nicht über $^1/_{20}{}^0$, während Stickoxyd mit seinem 20fachen Volum Stickstoff und Luft gemischt, bei 69° eine Temperaturerhöhung von 3,2° erkennen liess. —

Wenn Deville die Versuche von Troost als entscheidend hinstellt, so bezeichnet sie Verf. als genial, aber als ungenau. Bei dem ersten wurde krystallisirtes Kaliumoxalat in eine Chloraldampfatmosphäre gebracht, in welcher die Spannung des Wasserdampfes bei der Versuchstemperatur ein wenig höher als die Dissociationsspannung des Salzhydrates war. Unter diesen Bedingungen versichert Troost, dass das Hydrat Wasserdampf abgab. Vf. zeigte, dass dies nicht der Fall ist. Der zweite Versuch bestand darin, trocknes Kaliumoxalat in eine Atmosphäre von Chloralhydrat zu bringen, in welcher die Spannung des Wasserdampfes höher als die Dissociationsspannung des Salzhydrates war. Troost sagt, dass unter diesen Bedingungen das trockne Salz kein Wasser aufnehme. Verf. hat das Gegentheil bewiesen: die Spannung des Wasserdampfes nimmt in dem Dampfgemenge sichtbar ab, vorausgesetzt, dass der Versuch lange genug fortgesetzt wird. Von dem entscheidenden Gewichte der Troost'schen Versuche bleibt also nichts übrig.

Deville macht ferner folgenden Einwand. Es ist wahr, sagt er, dass die Gase, wenn sie sich verbinden, Wärme entwickeln, und dass diese Wärmeentwickelung ein Zeugniss für die Verbindung ist. In der Nähe des Siedepunktes brauche dies aber nicht mehr zu gelten, denn in Folge einer Ungenauigkeit des Dalton'schen Gesetzes könnten solche Gase durch Condensation Wärme entwickeln, ohne dass sie sich verbinden. Deville citirt in dieser Beziehung einen Versuch von Regnault mit Schwefelkohlenstoffdampf und Aether, welche sich partiell bei 39,44° verbinden. Dagegen bemerkt Vf. zunächst, dass der eine der Dämpfe eine Temperatur unter seinem Siedepunkte hatte, indem der Schwefelkohlenstoff bei 44° siedet. In zweiter Linie hat dieser Einwand aber gar kein Gewicht, da es unmöglich ist, die geringste Temperaturerhöhung in dem gedachten Falle zu constatiren. Es findet also weder Verbindung noch Condensation statt, und das Dalton'sche Gesetz ist nicht ungenau. Vf. hat selbst über dieses Gesetz einige Versuche gemacht, welche er nächstens veröffentlichen wird; insbesondere über Dampfgemenge von Schwefelkohlenstoff und Aether bei 100° unter vermindertem Drucke. Unter diesen Bedingungen wurde es vollständig genau gefunden. Man darf eins nicht vergessen: Das Dalton'sche Gesetz ist wie das Gay-Lussac'sche Gesetz den Störungen des Mariotte'schen Gesetzes unterworfen. Jedesmal, wenn man Dämpfe bei Temperaturen beobachtet, die ihrem Siedepunkte nahe liegen, kann das Dalton'sche Gesetz ungenau werden, sobald es das Mariotte'sche ist; wenn aber Störungen des letzteren nicht eintreten, so gilt auch das Dalton'sche Gesetz als physikalische Regel, und eine Contraction gemischter Gase ist nach des Verf's. Ansicht dann immer das Anzeichen einer chemischen Reaction.

In dritter Linie hat Deville übersehen, dass Vf. seine Versuche unter verschiedenen Bedingungen, und eine gewisse Zahl derselben bei niedrigem Drucke ausgeführt hat. In

diesen Fällen waren die überhitzten Dämpfe weit von ihren Siedepunkten entfernt und mussten sich also wie wahre Gase verhalten. Trotzdem mischten sie sich ohne Wärmeentwickelung. DEVILLE bemerkt weiter, dass der Chloral- und Wasserdampf sich ohne Freiwerdung von Wärme würden verbinden können, in Rücksicht darauf, dass sich der Chlorstickstoff, die Jodwasserstoffsäure etc. unter Wärmeabsorption bilden. Hierauf antwortet Vf., dass sich Chlor und Stickstoff nicht direct verbinden und dass DEVILLE hier übrigens in auffallendem Widerspruche mit sich selbst ist, denn er nimmt im Eingange seiner Note ausdrücklich an, dass Salzsäure und Ammoniak bei ihrer Verbindung Wärme entwickeln müssen: Dies ist das Princip, welches seinem Versuche zu Grunde liegt, warum es also im vorliegenden Falle zurückweisen?

Schliesslich resumirt Vf. seine Auseinandersetzungen, indem er sagt: Der Chloralhydratdampf ist keine Verbindung, sondern ein Gemenge:

1. Weil er wie ein Gemenge von Wasserdampf u. Chloralanhydrid diffundirt (WIEDEMANN und SCHULZE **79.** 257.)

2. Weil sich das Chloralhydrat beim Sieden in Wasser und Chloralanhydrid spaltet, welches man entweder nach ENGEL und MOITESSIER (**79.** 226) durch Chloroform oder nach NAUMANN (**79.** 449) einfach durch fractionirte Destillation trennt.

3. Weil der Chloralhydratdampf sich einem Salzhydrate oder -Anhydrid (Kaliumoxalat) gegenüber wie ein Gemenge verhält, welches Wasserdampf einschliesst.

4. Weil beide Dämpfe sich ohne die geringste Temperaturerhöhung mischen können. (C. r. **89.** 1062—65. [22.*] Dec.)

F. Stolba, Die *Verwendung des Aluminiummetalles im Laboratorium* hat Verf. auf mannigfache Weise versucht und empfiehlt auf Grund seiner Erfahrungen aus Al gefertigte Filterschablonen, Abdampfschalen, Spatel und Messer, Spangen und Klemmen, Draht etc. Die Filterschablonen aus Al sind den gewöhnlichen Messing- und Weissblech-Schablonen insofern vorzuziehen, als sie nicht rosten, daher eine Verunreinigung der Filter ausschliessen. Al-Schalen können vielseitig angewendet werden, z. B. zum Abwägen aller Salze, die Al nicht angreifen; zum Trocknen von Körpern, die dabei keine Al ätzenden Dämpfe geben; zum Abdampfen von Flüssigkeiten (besonders für Wasseranalysen), wobei jedoch zu beachten ist, dass alle alkalischen und sauren Flüssigkeiten Al mehr oder weniger lösen. Al-Spangen und -Klemmen empfehlen sich ihres geringen Gewichtes u. ihrer Beständigkeit wegen namentlich für analytische Zwecke und sind in der Hinsicht unübertrefflich; desgleichen Al-Draht zum Befestigen von Apparaten auf der Wage etc. Dazu stellen sich Al-Erzeugnisse verhältnissmässig billig. (Listy chem. **4.** 34—36. Nov. 1879. Prag. Techn. Lab. d. böhm. Polyt.)

3. Anorganische Chemie.

J. Ogier, Ueber ein *neues Siliciumhydrür*. Vf. hat Siliciumwasserstoff dem Einflusse elektrischer Effluvien ausgesetzt und das Gas dadurch vollständig zerstört. In der Röhre bildete sich ein gelber Absatz und das Volumen des entwickelten Wasserstoffgases nahm bis zu einer constanten Grenze zu. Diese betrug bei fünf Versuchen, wenn das ursprüngl. Volumen = 1 gesetzt wird: 1,21, 1,22, 1,21, 1,29 und 1,26, woraus sich die Formel des festen Productes, das sämmtliches Silicium enthalten musste, wie folgt berechnet:

$SiH_{1,58}$ $SiH_{1,56}$ $SiH_{1,58}$ $SiH_{1,42}$ $SiH_{1,48}$

oder nahezu = Si_2H_3. Dieser Körper entspricht dem Kohlenstoffsuboxyde oder dem Crotonylen in der Reihe der Kohlenwasserstoffe. Er zeigt folgendes Verhalten. An der Luft gelinde erhitzt, verbrennt er unter Funkensprühen, durch Stoss wird er entzündet, in Chlor verbrennt er mit Flamme; vorsichtig in einer Atmosphäre von H oder N erhitzt, entwickelt er gewöhnliches Siliciumwasserstoffgas, welches sich an der Luft freiwillig entzündet; bei stärkerer Erhitzung wird er in Silicium und Wasserstoff zersetzt.

Siliciumwasserstoff verhält sich hiernach unter dem Einflusse des Effluviums ganz analog dem Methan, welches B. dadurch in Acetylen und einen condensirten, nach Terpentin riechenden Kohlenwasserstoff verwandelte. Diese Analogie zeigte sich auch noch durch Fixation von Stickstoff: mischt man gleiche Volumen Siliciumwasserstoff und Stickstoff und lässt den elektrischen Strom wirken, so erhält man ein Gemenge, welches ausser H und N auch etwas, allerdings nur wenig (1 p. c.) Ammoniak enthält. Andererseits hat die feste Substanz, die sich bildet, gleichfalls Stickstoff fixirt, welchen man durch Schmelzen mit Kali in Form von Ammoniak austreiben kann. Ganz das Gleiche wurde beim Methan beobachtet. Auch durch Wärme allein lässt sich der Siliciumwasserstoff zersetzen, aber erst über 400°; und zwar ist die Zersetzung hierbei total in Si und H.

Schliesslich theilt Vf. mit, dass *Arsenwasserstoff* durch das Effluvium ebenfalls zersetzt wird, wobei sich As_2H, entsprechend dem P_2H, bildet. (C. r. **89.** 1068—69. [22.*] Dec. Paris, Berthelot's Laboratorium.)

C. R. A. Wright und **A. E. Mencke**, *Untersuchungen über das Mangansuperoxyd.* Die Vff. haben verschiedene Versuche früherer Beobachter wiederholt, zum Theil mit ab-

weichenden Resultaten. Es wurden zahlreiche Gewichtsanalysen von unter verschiedenen Bedingungen erzeugten Niederschlägen ausgeführt, und dabei namentlich in Fällen, wo Kalisalze in der Lösung waren, festgestellt, wie viel Kali mit in die Manganverbindung eintritt. Die untersuchten Producte wurden bereitet durch Einwirkung von Salpeter- und Schwefelsäure auf Kaliumpermanganat; durch Auflösen in Salzsäure und Fällen durch Wasser bei Gegenwart oder Abwesenheit von Kalisalzen; durch Einwirkung von schwefliger Säure, Alkohol und Glycerin auf Permanganat; durch Fällung von Mangansalzen durch Kaliumpermanganat unter verschiedenen Bedingungen; durch Einwirkung von Luft und kaustischem Kali auf Mangansalze (Weldon'scher Process); durch Fällung mittels Bromlösung; durch Erhitzen von Mangannitrat auf 160° für sich oder bei Gegenwart von Kaliumnitrat. In jedem Falle, mit Ausnahme des letzten, wurde in dem Producte Kali in beträchtlicher Menge gefund., selbst wenn der Niederschlag in Gegenwart grosser Mengen freier Salz-, Schwefel-, Salpeter- oder Essigsäure erzeugt war. Auch andere Metalle gingen in den Niederschlag ein, z. B. Calcium. Wenn nicht die Versuchsbedingungen die Mitfällung einer grossen Menge von Kali oder einem äquivalenten Metalle gestatteten, enthielt der Niederschlag nie so viel Sauerstoff, als der Formel MnO_2 entspricht, und zwar war das Deficit grösser oder kleiner, je kleiner oder grösser der Kaligehalt war. Die einzige Ausnahme von dieser Regel trat bei der Einwirkung heisser Mangansalzlösung auf überschüssiges Permanganat ein; in der Kälte ist auch hier das Product sauerstoffärmer, wenn nicht Zinksulfat zugesetzt wird. Kalihaltiges Mangansuperoxyd kann vollständig in MnO umgewandelt werden, wenn man es lange Zeit im H-Strome glüht. Das so gebildete grüne kalifreie Oxydul oxydirt sich nicht freiwillig an der Luft. Das frisch gefällte lufttrockne Superoxyd ist ein Hydrat $(MnO_2)_4H_2O$; über Schwefelsäure giebt es continuirlich Wasser ab. Das niedrigste luftbeständige Hydrat ist MnO_2H_2O. Bei 108° geht das letzte Wasser ohne Sauerstoffverlust fort. Bei 210° beginnen die durch Fällung erzeugten Superoxyde regelmässig Sauerstoff zu entwickeln. Das nahezu wasserfreie MnO_2, dargestellt durch Erhitzen von Mangannitrat auf 160°, entwickelt bei 210° noch keinen O.

Die *volumetrischen Bestimmungen des Mangans* nach Kessler und Pattinson wurden geprüft und ergaben gute Resultate. Die Vff. haben letztere Methode folgendermaassen modificirt. Die verdünnte, schwach angesäuerte Lösung wird bis nahe 100° erhitzt, mit einem grossen Ueberschusse von Bromwasser u. darauf mit frisch gefälltem Zinkcarbonat versetzt. Das freie Brom wird durch Kochen ausgetrieben; Eisenchlorid veranlasst die Bildung von Permanganat und complicirt das Verfahren. Eine einfache und genaue Methode ist folgende: Man setzt die verdünnte und nicht zu sauere Manganlösung zu einem geringen Ueberschusse von Permanganatlösung, welche Zinksulfat enthält. Der Niederschlag wird durch Glaswolle abfiltrirt, in überschüssigem saueren Ferrosulfat gelöst und titrirt. Drei Fünftel des Mangans entsprechen dem ursprünglich vorhandenen. Die Verff. haben die Beobachtung von Gorgeu, dass durch Erhitzen von Mangannitrat auf 160° reines MnO_2 entsteht, bestätigt; ebenso die von Guyard über die Einwirkung der Hitze auf den durch Fällen einer Mangansalzlösung mittels Permanganat entstehenden Niederschlag. Die neueren Angaben von Pickering über das Sauerstoffdeficit der durch Einwirkung von Wasser auf Mangansuperchlorid entstehenden Niederschläge sind correct. Dagegen wird die Angabe Volhard's, dass durch Fällung von Mangansulfat mittels Permanganat bei Gegenwart von Salpetersäure etc. reines kalifreies MnO_2 entsteht, in Zweifel gezogen. Ebenso konnte die Angabe von Stingl und Morawski, dass kalihaltiges MnO_2-Hydrat durch Glühen all sein Wasser abgiebt, nicht bestätigt werden. Die Substanz, welche fällt, wenn man Mangansulfat mit Kaliumpermanganat versetzt, ist nicht $3MnO_2,2H_2O$, sondern ein unbestimmtes, viel Kali enthaltendes Hydrat. Beim Kochen mit Kalilauge giebt sie nicht (nach Waschen und Trocknen bei 100°) $Mn_4KH_3O_{10}$ oder $8MnO_2.K_2O.3H_2O$, sondern eine kalireichere Verbindung: $5MnO_2.K_2O$. $Mn_4KH_3O_{10}$ entsteht nicht regelmässig durch Einwirkung von Alkohol, Glycerin etc. auf Kaliumpermanganat, sondern Substanzen von sehr wechselnder Zusammensetzung.

Gelegentlich bemerken die Vff., dass *Manganchlorid* in Rothglühhitze im HCl-Strome merklich flüchtig ist u. dass bei der *Alkalibestimmung* leicht Irrthümer unterlaufen können, wenn man die schwefelammoniumhaltige Lösung in Glas- oder Porcellangefässen kocht. Bei der *Titrirung des „disponiblen" Sauerstoffes* wurden übereinstimmende Zahlen erhalten, gleichviel ob man die Substanz in saurem Ferrosulfat und mit Dichromat bestimmte, oder ob man mit HCl in KJ destillirte und das Jod mit unterschwefligsaurem Natron titrirte. (Chem. News **40**. 261. 28. [20.*] Nov. 1879. London, Chem. Soc.)

Berthelot, Ueber das *sogen. Kupferhydrür.* Man bezeichnet mit diesem Namen eine amorphe, von Würtz entdeckte Verbindung, welche gefällt wird, wenn man unterphosphorige Säure auf Kupfersulfat wirken lässt. Dieser Körper entwickelt H, wenn man ihn mit conc. HCl behandelt oder mit Wasser erhitzt; im zweiten Falle ist das H-Volum fast doppelt so gross als im ersten, wo die Säure zersetzt wird, eine eigenthümliche Reaction nach den damaligen Vorstellungen. In der That sagt Würtz: „Die Salzsäure greift das Kupfer nur äusserst schwierig an und die Anwesenheit von H müsste, anstatt die Reac-

tion zu begünstigen, derselben vielmehr ein neues Hinderniss entgegensetzen. Die Reation scheint sich demnach unter dem Einflusse einer Contactwirkung zu vollziehen". Weiterhin kommt W. auf die Anziehung des Kupferwasserstoffes zu dem H der HCl zu sprechen, d. h. auf die reciproke Anziehung der beiden H-Atome, welche sich zu einem Moleküle zu verbinden streben. Ohne sich auf Discussionen einzulassen, die ausserhalb der Sphäre der thatsächlichen Beobachtungen liegen, will sich Vf. darauf beschränken, zu untersuchen, ob die Reaction nicht vielleicht nach den bekannten Principien der chemischen Mechanik erklärt und vorausgesehen werden könne, was dann jede weitere Erklärung überflüssig machen würde. Mit anderen Worten: es handelt sich darum, zu untersuchen, ob der Kupferwasserstoff nicht vielleicht mehr Energie als seine Elemente besitzt, welcher Ueberschuss dann im Stande sein würde, die moleculare Arbeit zu liefern, durch welche das Hydrür die HCl leichter zersetzen könnte als das Kupfer. Das Kupferhydrür wurde mit Sorgfalt dargestellt und durch Decantation in einer Kohlensäureatmosphäre mit kohlensaurem Wasser bis zur vollständigen Entfernung der Schwefelsäure ausgewaschen. Dann wurde es im feuchten Zustande durch conc. HCl in einem kleinen, im Calorimeter enthaltenen Ballon zersetzt und schliesslich der Wasserstoff (etwa 1 l bei jedem Versuche), das Kupfer und das mit dem feuchten Niederschlage eingeführte Wasser quantitativ bestimmt. Zur Controle wurde nach Beendigung eines jeden Versuches im Calorimeter zerbrochen und dadurch die Kupferlösung verdünnt. Das Resultat kann dann auf zwei verschiedenen Wegen aus von einander unabhängigen Daten berechnet werden.

Nehmen wir zunächst an, dass die Verbindung reines Kupferhydrür, oder höchstens mit einer gewissen Menge metallischen Kupfers mechanisch gemengt sei, welch letzterer Umstand an dem Resultate nichts ändern würde, da dieses Kupfer an der Entwickelung des H keinen Theil nimmt. Die Resultate sind bezogen auf das Volumen H_2, auf festes Kupferchlorür und auf $HCl + 4H_2O_2$. Dann hat man:

$$Cu_2H + (HCl + 4H_2O_2) = Cu_2Cl + H_2 + 4H_2O_2.$$

Ein Versuch ergab folgende Wärmetönung:

Nach Einwirkung der conc. Säure	+8,2 cal
Nach Beendigung des ganzen Versuches . . .	+7,6 „
Mittel	+7,9 cal.

Nach diesem Resultate ist die Reaction zwischen Kupferhydrür und Salzsäure exothermisch; d. h. sie vollzieht sich ausschliesslich unter der Energie des Anfangssystemes gerade so, wie die der Metallsulfide auf diese Säure, und ohne dass man zu irgend welcher aussergewöhnlichen Erklärung greifen müsste. Die freiwillige Zersetzung des Kupferhydrürs würde sich ebenfalls ohne Schwierigkeiten erklären, denn aus obigen Daten ergiebt sich:

$$Cu_2 + H = Cu_2H, \text{ absorbirt } \ldots\ldots -8{,}7 \text{ cal.}$$

Das Hydrür würde also unter Absorption von Wärme entstehen und sich unter Wärmeentwickelung zersetzen, was sich in der That bestätigt; denn wenn man es sehr vorsichtig trocknet und dann ganz gelinde erwärmt, so zersetzt es sich mit einer Art von Explosion. Alles dies steht im Einklange mit den Begriffen, die wir gegenwärtig über die Bedingungen der Verwandtschaftsäusserung besitzen, und die Frage erscheint demnach gelöst. Vf. hielt es indess für nöthig, die Versuche noch ein Mal mit Material von anderer Darstellung zu wiederholen, und hierbei zeigten sich Anomalien, welche Zweifel an der Existenz eines Kupferhydrürs überhaupt erweckten. Zwei andere Versuche nämlich ergaben:

	I.	II.
Nach Einwirkung der conc. Säure	+2,5 cal	+3,9 cal
Nach Beendigung des ganzen Versuches . . .	+2,9 „	+3,8 „
Mittel	+2,7 cal	+3,85 cal.

Jeder einzelne Versuch findet seine experimentelle Verification, aber sie weichen unter einander, sowie vom ersten ab. Die Berechnung der Bildungswärme des Hydrürs aus seinen Elementen würde für die drei Versuche ergeben:

I.	II.	II.
—8,7 cal	—3,5 cal	—4,6 cal.

Eine Substanz aber, welche unter gleichen Bedingungen so abweichende Wärmemengen entwickelt, kann unmöglich eine homogene einheitliche chemische Verbindung sein.

Zuerst darf man an die Beimengung metallischen Kupfers denken, welches im Anfange der Reaction entsteht. In der That löst sich das Hydrür niemals vollständig in Salzsäure, sondern es bleibt immer ein Rückstand von Kupfer, welcher nicht selten 12, 13 ja 19 p. c. beträgt. Nun kommt, wie oben erwähnt, dieses Kupfer bei der Rechnung zwar nicht in Betracht, aber es liegt die Möglichkeit vor, dass sich ein Theil desselben

direct in der Salzsäure mit löst, eine Reaction, welche weit weniger Wärme für das gleiche H-Volumen giebt als die des Hydrürs*.

$2 Cu_2 + 2(HCl + 4 H_2O_2) = 2 Cu_2Cl$ fest $+ 8 H_2O_2 + H_2$ absorb. . . . $-1{,}6$ cal.

Prüfen wir nun die Hypothese. Wenn die Zahl +7,9 für das normale Hydrür gilt, welches Kupfer und Wasserstoff im Verhältnisse von 63,4 : 1 enthält, so könnte die Zahl +2,7 nur mit einem Gemenge erhalten werden, welches Cu und H im Verhältnisse von 222 : 1 enthält. Die Analyse der Probe ergab aber 95,6 : 1 und deshalb trifft jene Annahme nicht zu. Ein isomerer Zustand des Kupfers, welcher überschüssige Energie enthielte, durch die die Salzsäure und selbst das Wasser zersetzt werden könnte, verträgt sich nicht wohl mit der Ungleichheit der H-Volumen in den beiden Reactionen. Vf. dachte weiter an Kupferoxydul: in der That enthält die zuerst entstehende Substanz, wie gezeigt werden wird, immer etwas Sauerstoff. Aber um die beobachteten Abweichungen zu erklären, müsste eine sehr grosse Menge Sauerstoff vorhanden sein, was weder durch die Sauerstoffbestimmung Bestätigung findet, noch mit dem durch HCl entwickelten H-Volum vereinbar ist.

Es erschien deshalb nöthig, die Analyse des Kupferhydrürs zu wiederholen. Würtz hat nur das Gewichtsverhältniss zwischen dem Kupfer und dem Wasserstoffe bestimmt, welcher durch Erhitzen des feuchten Hydrürs entwickelt wird. Er fand 81 : 1. Vf. fand bei einer Probe 95,6 : 1 (Cu_2 : H) und mit Salzsäure 48,4 : 1. Alle diese Zahlen weichen sehr von dem theoretischen Verhältnisse Cu_2 : H = 63,4 : 1 (durch Wärme allein), und = 31,7 : 1 (durch Salzsäure) ab. Eine vollständige Analyse zeigte nun das Vorhandensein nicht blos von Cu und H, sondern auch von Constitutionswasser, von Sauerstoff und endlich auch von Schwefel und Phosphor an. Es wurde dazu ein Niederschlag verwendet, der in einer Kohlensäureatmosphäre durch kohlensaures Wasser ausgewaschen war, bis im Waschwasser weder Schwefelsäure noch Kupfer nachzuweisen war. Derselbe wurde dann in CO_2 getrocknet, zu Plätzchen geformt und über Schwefelsäure in einer CO_2-Atmosphäre aufbewahrt. Nach 24 Stunden war er trocken wie Staub, entwickelte aber trotzdem beim Erwärmen Wasser neben Wasserstoff. Zwölf Tage lang wurden die Bestimmungen wiederholt, wodurch sich mit Bestimmtheit ergab, dass das Wasser nicht ohne gleichzeitige Wasserstoffentwickelung abgegeben wird, dass jenes also als Constitutionswasser angesehen werden muss. Am 12. Tage, als beinahe sämmtlicher Wasserstoff, noch nicht aber sämmtliches Wasser eliminirt war, wurde das Product analysirt. Man fand:

Kupfer als Sulfat bestimmt	87,2
Wasserstoff entwickelt durch Erhitzen in Kohlensäure	0,008
Wasser, durch Schwefelsäure absorbirt . . .	1,3
Sauerstoff an Kupfer gebunden, als Wasser bestimmt, durch Glühen in Wasserstoff	4,6
Schwefel, nach der Oxydation durch Königswasser als Barytsalz bestimmt	0,28
Phosphor als Magnesiumphosphat bestimmt . .	1,34
Sauerstoff an Schwefel, Phosphor etc. gebunden, durch Differenz	5,2
	100,0

Offenbar würde der H- und Wassergehalt bedeutend grösser ausgefallen sein, wenn man die Substanz sofort nach dem Trocknen analysirt hätte; allein der Versuch würde in Bezug auf die Rolle des Wassers nicht so entscheidend gewesen sein. Der Schwefel u. der Phosphor sind wesentliche Bestandtheile. Der Sauerstoff kann durch eine Zersetzung des Wassers beim Austreiben des Wasserstoffes oder trotz aller Vorsicht durch eine Einwirkung der Luft hineingekommen sein; ein Theil desselben aber gehört zu den basischen Salzen der vorgenannten Elemente. Man kann übrigens die Präexistenz des Sauerstoffes (oder seine Bildung aus Wasser) durch die Analyse der Substanz controliren, welche zurückbleibt, wenn man die ursprüngliche Verbindung mit Wasser kocht, um den H zu entwickeln. Diesen Rückstand hat man mit Unrecht als metallisches Kupfer angesehen. Er lässt sich leicht durch kohlensaures Wasser auswaschen und über Schwefelsäure in einer CO_2-Atmosphäre trocknen. Nach einigen Stunden ist er frei von H und Wasser u. erleidet beim Trocknen bei 120° keine Gewichtsveränderung mehr selbst in Luft, woraus folgt, dass er bei gewöhnlicher Temperatur sicher sehr wenig oxydabel ist. Das Vorhan-

* Diese Reaction geht bei reinem Kupfer langsam von Statten und vollzieht sich auf Kosten nicht des gesammten Hydrates von der obigen Formel, sondern des Anhydrids, welches in der concentrirten Säure immer vorhanden ist, da diese aus dissociirten Hydraten besteht. (Essai de Mec. chim. 2. 53.)

densein von Schwefel und Phosphor lässt sich durch Oxydation, der Sauerstoffgehalt durch Reduction in H nachweisen. Auch in conc. Salzsäure wird der Körper theilweise bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen, wobei sich etwas Kupferoxyd und eine Spur Schwefel löst. Der Gehalt des mit dem Cu verbundenen Sauerstoffes variirte zwischen 1, 3 und 4 p. c. Hierzu muss man noch den mit dem Schwefel und Phosphor verbundenen Sauerstoff rechnen, denn die Kupferbestimmung ergab nur 89,7 p. c.

Diese Analysen zeigen, dass die durch Präcipitation von Kupfersulfat mittels unterphosphoriger Säure entstehende Substanz kein wahres Kupferhydrür ist. Abweichend in ihren Eigenschaften von allen sonst bekannten Hydrüren enthält sie Constitutionswasser, Sauerstoff, Schwefel und Phosphor in ziemlich beträchtlicher Menge. Es ist eine sehr complexe Verbindung, eine Art Kupferphosphat-Hydrat und besteht vielleicht aus einem Gemenge mehrerer Körper.

Die Geschichte der Kupfersalze und der Phosphorverbindungen bietet mehr als ein Beispiel ähnlicher Art dar. Ohne an die Kupferverbindungen zu erinnern, welche durch Kohlenoxyd, Acetylen, andere Kohlenwasserstoffe, Propargyläther etc. gebildet werden, lassen sich anorganische Verbindungen nennen, wie z. B. das Quadrantoxyd des Kupfers und die so leicht reducirbaren Zinnkupferverbindungen, welche Lenssen 1860 erhielt; ferner die Ammoniummetallbasen und die Derivate des amorphen Phosphors von A. Gautier. Der polyatomige Charakter des Kupfers, des Sauerstoffes und des Phosphors gestattet die Bildung sehr zusammengesetzter Körper. Es würde leicht sein, die systematische Architektur der obigen Verbindung zu construiren. Allein Vf. hält es für richtiger, von jedem Versuche dieser Art bei Verbindungen, deren amorpher Zustand keine Garantie für ihre Homogeneität bietet, abzusehen. (C. r. **89.** 1005—11. [15.*] Dec.)

Ad. Würtz, Bemerkungen zu der Note von Berthelot, *Ueber das sogenannte Kupferhydrür.* Vf. hat die Formel $Cu_2 H_2$ (Cu = 63,5) nicht als definitiv hingestellt, denn der Wasserstoffgehalt ist nach der Analyse geringer, als diese Formel verlangt (1,222 statt 1,554). Berthelot erhielt noch weniger. Uebrigens schwankt die Zusammensetzung nach dem Verhältniss der reagirenden Substanzen; um eine mit H möglichst gesättigte Verbindung zu erhalten, muss man einen Ueberschuss von unterphosphoriger Säure anwenden. Wenn Vf. dennoch die Formel $Cu_2 H_2$ annahm, so geschah dies, weil das Hydrür sich seinen Reactionen nach den Cuproverbindungen analog verhält: es oxydirt sich an der Luft und verwandelt sich allmälig in ein gelbes Pulver von Kupferoxydulhydrat; mit HCl giebt es unter H-Entwickelung Kupferchlorür. Die Lösung ist eine unvollständige, wenn man das Präparat nicht mit der genügenden Vorsicht dargestellt, oder wenn es bereits beim Auswaschen eine partielle Zersetzung erlitten hat. Häufig aber ist die Lösung eine vollständige, und die Flüssigkeit wird vollkommen klar, wenn man den braunen Niederschlag in der Lösung, aus der er sich abgeschieden hat, direct mit HCl behandelt. Berthelot nimmt an, dass der Niederschlag zugleich mit dem H Constitutionswasser verliert. Nach dem Vf. aber ist der Versuch nicht entscheidend, weil es nicht bewiesen ist, dass die „Plätzchen“ völlig trocken waren.

Berthelot nimmt ferner an, dass die Verbindung Sauerstoff enthält. Dies ist gewiss der Fall, wenn Berührung mit der Luft stattgefunden hat, welche bei einem zwölftägigen Trocknen unter Glasglocken, seien diese auch mit CO_2 gefüllt, gewiss nicht völlig zu vermeiden ist. Das vom Hydrür durch Kochen getrennte Kupfer enthält nach Berth. nur 1 bis 3 oder 4 p. c. Sauerstoff. Dies Resultat allein zeigt schon, dass es sich hier nicht um eine feste chemische Verbindung handelt. Ein Procent ist gewiss sehr wenig, und wenn man mehr gefunden hat, so ist es wohl erlaubt anzunehmen, dass das sehr fein vertheilte und feuchte Kupfer während des Trocknens etwas O absorbirt habe.

Was den Phosphor anlangt, so ist er nichts als eine Verunreinigung, was Vf. dadurch für bewiesen erachtet, dass Poggendorff (**49**, 57) durch Elektrolyse einer verdünnten Lösung von Kupfersulfat unter besonderen Versuchsbedingungen ein Kupferhydrür erhielt, und dass Schützenberger (**70.** 28 oben) ein solches durch Einwirkung von hydroschwefligsaurem Natron auf Kupfersulfat in der Kälte darstellte. Ganz neuerlich hat überdies Renesse Kupferhydrür, welches nach des Vf.'s Methode bereitet war, durch Wärme und durch Salzsäure zersetzt, und im zweiten Falle eine fast doppelt so grosse Menge H erhalten als im ersten, ohne eine Spur von Schwefelwasserstoff, doch unter Hinterlassung von etwas Kupfer. Van der Burg, welcher sich ebenfalls mit der Analyse der Verbindung beschäftigt hat, ist zu folgenden Schlüssen gekommen: 1. Das nach Würtz's Vorschrift bereitete Kupferhydrür enthält zugleich metallisches Kupfer und etwas Kupferphosphat. 2. Die Zusammensetzung lässt sich durch die Formel $Cu_2 H_2$ ausdrücken. Die Gegenwart von etwas Kupfer und Phosphat erklärt zugleich das Vorhandensein kleiner Mengen O und P und das Deficit an H, welches Verf. ebenfalls constatirte. — Schliesslich bemerkt Vf., dass er von den calorimetrischen Resultaten B.'s nicht reden wolle, da eine grosse Zahl seiner Bestimmungen von Thomsen angefochten und corrigirt worden seien. Mit dem, was B. über die Polyatomigkeit des Cu und O sagt, erklärt er sich einverstanden, voraus-

gesetzt, dass man für beide die Atomgewichte 63,5 und 16 annimmt. (C. r. **89**. 1066—68. [22*] December.)

4. Organische Chemie.

W. H. Greene, Ueber das *Dioxäthylmethylen* und über die *Darstellung des Methylenchlorids*. Die Diäthyläther des Methylenglykols ist das einzige Substitutionsderivat der Oxäthylgruppe im Sumpfgase, welches bis jetzt beschrieben ist. Nach der Theorie müsste es sich bilden durch Einwirkung von Methylenchlorid auf Natriummethylat, und auf diese Weise hat es Vf. in der That gewonnen. Es ist sehr schwer, reines Methylenchlorid zu bekommen. Die Methode von Perkin, welche in der Reduction von Chloroform durch Zink und Ammoniak besteht, giebt nur eine sehr schlechte Ausbeute; die Chlorirung von Methylchlorid gelingt noch weniger. Die besten Resultate erhielt Vf. durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Chloroform. Man mischt Zink und mit seinem 3fachen Vol. Alkohol verdünntes Chloroform in einem Ballon mit Kühlrohr und setzt Salzsäure in kleinen Portionen hinzu, wodurch ein Gemenge von Methylenchlorid und Chloroform überdestillirt. Wenn nichts mehr übergeht, setzt man nochmals Säure hinzu und erhitzt gelinde. Die Operation ist beendigt, wenn Alkohol in grösseren Mengen im Destillate auftritt. Durch Fractioniren des letzteren scheidet man den unter 53° siedenden Antheil ab und unterwirft die höheren Partien von Neuem der Einwirkung des Zinks und der HCl. Durch wiederholtes Fractioniren des unter 53° siedenden Antheils erhält man reines zwischen 40 und 41° siedendes Methylenchlorid, dessen Ausbeute auf 20 p. c. vom Chloroform kommt.

Zur Darstellung des *Dioxyäthylmethylenäthers* bringt man zu einem Mal. Methylenchlorid, welches mit etwa der vierfachen Menge Alkohol verdünnt ist, 1 Mol. Natrium in kleine Stücke geschnitten und erhitzt auf dem Wasserbade am Rückflusskühler eine Stunde lang, dann destillirt man zur Trockne und fractionirt das Destillat. Der Aether findet sich in der unter 78 übergehenden Fraction. Man behandelt dieselbe mit Chlorcalcium, trennt die aufschwimmende Aetherschicht und fractionirt mehrere Mal. Der Dioxyäthylmethylenäther ist eine Flüssigkeit von starkem, angenehmem Geruche, welcher an den des Kay'schen Körpers erinnert; spec. Gew. 0,851 bei 0°, Siedep. 89° (corr.) bei 769 mm, wenig lösl. in Wasser, durch Chlorcalcium daraus abscheidbar, in allen Verhältnissen löslich in Alkohol und Aether. (C. r. **89**. 1077—78. [22*] Dec.)

Benj. Nickels, Beobachtung des *Fortganges und der Vollendung der Oxydation des Anthracens zu Anthrachinon* mittels des Polariskops. (Chem. News **40**, 270. 5. December 1879. London.)

W. N. Hartley und **A. K. Huntington**, *Prüfung der ätherischen Oele*. Vf. haben verschiedene ätherische Oele und Kohlenwasserstoffe spectroskopisch untersucht und theilen ihre Resultate mit. (Chem. News. **40**. 269—71. 5. Dec. [20* Nov.] 1879. London Roy. Soc.)

T. L. Phipson, Ueber *Palmellin und Characin*. Wenn man vor dem Ausziehen des Palmellins (**79**. 582) durch Einwirkung von kaltem Wasser auf Palmella cruenta die Pflanze 24 Stunden lang in Schwefelkohlenstoff legt, so wird die Flüssigkeit goldgelb und hinterlässt beim Abdampfen eine gelbe, mit etwas Fett verunreinigte Masse. Diese scheint *Xanthophyll* zu sein, denn wie dieses löst sie sich in conc. Schwefelsäure zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit. Nach vollständiger Trennung des CS_2, extrahirt man (in der Kälte 24 Stunden lang) mit Alkohol alles Chlorophyll, trocknet dann die Pflanze bei gewöhnlicher Temperatur und zieht mit Wasser das Palmellin aus, wie früher angegeben. Man erhält also eine gelbe, eine grüne und eine rothe Substanz aus der Alge, die dem Auge blutroth erscheint. Es ist aber noch eine vierte Substanz darin, die der Vf. Characin nennt. Dasselbe ist leichter als Wasser, eine Art Campher, welcher sehr dünne Häutchen an der Oberfläche des ersteren bildet. Uebergiesst man an der Luft getrocknete Palmella mit kaltem Wasser, so scheidet sich an der Oberfläche des letzteren nach 8 bis 10 Stunden eine irisirende Schicht von Characin ab. Man giesst die Flüssigkeit in eine lange enge Röhre und schüttelt mit einigen ccm Aether, welcher das Characin löst und nach dem Abdampfen eine weisse, fettartige, flüchtige, nicht verseifbare, in Alkohol und Aether lösliche, in Wasser fast unlösliche, modrig riechende Masse hinterlässt. Nach einigen Tagen verflüchtigt sie sich an der Oberfläche des Wassers oder verschwindet durch Oxydation, worauf jenes den modrigen Geruch verloren hat. Dieser Geruch, welcher bei den Characeen so stark entwickelt ist, kommt also dieser neuen Substanz zu, welche in der Pflanze selbst während des Lebens gebildet wird und kein Zersetzungsproduct ist. Das Characin findet sich in allen Land-Algen, als Palmella, Vaucheria, Anabaina, Oscillaria etc. und in den Converren. (C. r. **89**. 1078—79. [22*] Dec. 1879.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

D. Cochin, Ueber die *Alkoholgährung.* Vf. vertheidigt seine Versuche (**79.** 788) gegen die von Berthelot (9) dagegen erhobenen Einwürfe. (C. r. **89.** 992—94. [8] Dec.)

Th. Schlösing und **A. Müntz,** Untersuchungen über die *Nitrification.* Wie alle Reactionen, welche von der Entwickelung organischer Wesen begleitet sind, vollzieht sich die Nitrification innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen. Unter 5° ist sie äusserst schwach, wenn nicht = 0; bei 12° wird sie deutlich wahrnehmbar und steigt mit der Temperatur bis 37°, wo sie ihr Maximum erreicht. Weiter hinauf tritt eine rasche Abnahme ein; bei 45° bildet sich weniger Salpeter als bei 15°; bei 50° erhält man geringe Spuren, und über 55° hört Alles auf. Unter sonst gleichen Umständen kann man bei 37° zehnmal soviel Salpeter erhalten als bei 14°. Die Temperatur ist also ein wichtiger Factor bei der Salpeterbildung.

Der Zutritt des Sauerstoffs ist selbstverständlich eine wesentliche Bedingung, welche bei der natürlichen Salpeterbildung im porösen Erdreich am besten erfüllt ist, weniger gut im Wasser. Auch ein gewisser Grad von Feuchtigkeit ist nöthig: Austrocknung tödtet das Salpeterferment: dagegen steigt seine Wirksamkeit mit dem Wassergehalt des Bodens, vorausgesetzt, dass er nicht überschwemmt ist und die Luft noch frei in ihm circuliren kann. Ist dieser Punkt aber überschritten, so hört alle Nitrification auf. Eine schwache Alkalinität des Mittels ist ebenfalls erforderlich. In der Natur wird diese meist durch Kalkcarbonat oder -Dicarbonat bewirkt: sehr verdünnte kohlensaure Alkalien thun dasselbe; wenn ihre Concentration aber 2 bis 3 p. m. übersteigt, so wirken sie nachtheilig und können die Wirkung des Ferments ganz aufheben; das gleiche gilt von den Carbonaten des Ammoniaks und Kalks. Die Gegenwart neutraler Alkali- oder Alkalierdsalze scheint ohne Einfluss zu sein. Die Mittel, in denen bereits Nitrate vorhanden sind, sind im Allgemeinen der Sitz einer activeren Nitrification; dies rührt nicht von den Nitraten her, sondern von dem Ferment, welches in einem solchen Mittel in voller Entwickelung und Thätigkeit ist. Vorhandener Salpeter ist gewissermassen nur der Index für vorhandenes Ferment. Endlich muss organische Substanz im Mittel enthalten sein. Die verschiedensten kohlenstoffhaltigen Körper wie Zucker, Glycerin, Alkohol, Weinsäure, Albumin etc. sind hierzu geeignet. Das Verhältniss zwischen Kohlensäure und Salpetersäure, welche sich bilden, ist schwankend. Die organische Substanz dient in erster Linie zur Ernährung des Ferments. Im Dunkeln und bei schwacher Beleuchtung geht die Nitrification ziemlich gleich schnell von Statten; bei lebhaftem Lichte aber tritt, wie Warington gezeigt hat, eine Verlangsamung ein, welche wohl auf secundäre Wirkungen zurückzuführen ist. Im Boden, bei dem nur die Oberfläche beleuchtet ist, kommt der Einfluss des Lichts nicht in Frage. Die Oxydation des Stickstoffs geht nicht immer bis zur Bildung von Salpetersäure; in Flüssigkeiten entsteht oft nur salpetrige Säure, im Boden seltener. Ihre Bildung scheint bei Temperaturen unter 20° und bei beschränktem Luftzutritte, gern zu erfolgen. Unter sonst gleichen Umständen bildet sich unter einer Schicht von 1 bis 2 mm nur Nitrat, unter grössrer Dicke entstehen reichliche Mengen Nitrit. Bei der natürlichen Nitrification im Boden tritt nach einer Periode der Activität häufig eine Erschlaffung ein; indem man den Boden durchknetet, giebt man ihm seine frühere Thätigkeit wieder, gerade als wenn man hierdurch dem Ferment neue Nahrung zuführte.

Diese Versuche sind im Kleinen im Laboratorium ausgeführt. Vff. wollen sie nun im Grossen wiederholen. (C. r. **89,** 1074—77. [22*] Dec. Paris.)

B. J. van der Ploeg, Ueber die *Bedeutung des oxalsauren Kalkes für die Pflanze.* Indem Vf. die Blätter verschiedener Pflanzen (Ulme, wilde Kastanie, Buche, Rhabarber, Pferdebohne, Zuckerrübe, Agave, Esparsette) so behandelte, kam er zu den folgenden Resultaten: Bei allen untersuchten Blättern, mit Ausnahme der Buche, ist mit dem Aelterwerden der Blätter eine Vermehrung des Kalkes in der Asche gegenüber den anderen mineralischen Bestandtheilen wahrgenommen worden. Es wird also vorzugsweise Kali, Magnesia, Phosphorsäure aus den Blättern ausgeführt. Die relative Vermehrung der Blattasche an Kalk bei dem Uebergange der Blätter von dem jugendlichen in den alternden Zustand ist bei verschiedenen Blättern ziemlich ähnlich gefunden, nämlich 6—9 p. c., bezogen auf die Asche. Nicht nur auf die Blattasche, sondern auch auf die ganze trockne Blattmasse berechnet, zeigt der Kalk eine stetige Zunahme. Nur die Buche macht hier wieder eine Ausnahme. Dagegen ist die Oxalsäure keineswegs durchgehend in den Blättern in der Zunahme begriffen. Nur bei der Rübe, dem Rhabarber und der Buche konnte dies bemerkt werden. Aber in den Rübenblättern weicht die Zunahme später wieder einer Abnahme. Einige Blätterarten, wie die der Kastanie und Ulme, scheinen nach den vorliegenden Untersuchungen niemals Oxalsäure zu enthalten. In den Blättern, welche Oxalsäure enthalten, ist häufig der Kalk nicht ausreichend, um diese Säure zu binden (Rübe, Rhabarber). In anderen Blättern ist ein grosser Procentzusatz des Kalkes in löslicher Form vorhanden (Esparsette, Pferdebohne).

Die Behauptungen, die man wohl in der Literatur antrifft, dass Anhäufung von Kalk in blattartigen Organen immer zusammenhinge mit Anwesenheit von Oxalsäure, oder dass aller Kalk an Oxalsäure gebunden sei, entbehren mithin einer genügenden experimentellen Grundlage. Ebenso wenig ist die Oxalsäure als die einzige Ursache der dauernden Aufnahme von Kalksalzen aus dem Boden anzusehen, oder lediglich als das Mittel, um aus Nitraten, Sulfaten und Phosphaten die Säure abzuscheiden und für physiologische Zwecke verwendbar zu machen, während dann der oxalsaure Kalk für alle Zeit in gewissen Gewebeformen festgelegt wird.

Dagegen folgt aus der Untersuchung Positives. Der Kalk wird während der ganzen Vegetationszeit, besonders aber vor und während der Zeit der Blüthe durch die Pflanze aufgenommen, nach allen Organen vertheilt und auch im Samen und anderen Reservestoffbehältern niedergelegt. Er spielt eine Rolle beim Transporte von organischen Stoffen aus einem Organe in das andere und ebenso bei der Neubildung jener. Der Kalk wird angehäuft in der Rinde und in den Blättern (nicht in Samen, Knollen, Wurzeln, Holz), so dass diese Organe bei sehr vielen Pflanzen relativ, bei einigen auch absolut an Kalk zunehmen. Ist diese Vermehrung nicht sehr in die Augen fallend, so ist die Ursache davon, dass viele organische Stoffe aus den betreffenden Organen translocirt sind, woran der Kalk, wenn auch in minderem Maasse als Kali, Magnesia, Phosphorsäure, Theil nimmt. Beim Anhäufen von Kalk in Blättern und Rinde wird derselbe häufig an Oxalsäure gebunden. Die Oxalsäure entsteht vermuthlich aus Eiweissstoffen, vielleicht auch aus stickstofffreien Stoffen durch Spaltung in allen Organen, wo Neubildung oder Stofftranslocation stattfindet. Sie kann in Organen wieder abnehmen oder ganz verschwinden, auch in Fällen, wo sie an Kalk gebunden ist, und die bekannten Krystalle von oxalsaurem Kalke in zerstreut liegenden Parenchymzellen wahrgenommen werden können. Die Oxalsäure wird auch dienen können, um Eiweissstoffe in Lösung zu erhalten. (De oxalsaure Kalk etc., Academ. Preisschr. Leiden 1879; Naturf. **13**. 17—18. 10. Jan.)

P. P. Dehérain und **L. Maquenne**, *Zerlegung der Kohlensäure durch die Pflanzen bei künstlicher Beleuchtung.* Die Verff. ziehen aus ihren Resultaten folgende Schlüsse. 1. Die Blätter, welche in Röhren unter Wasser getaucht sind und in geringer Entfernung einer Lichtquelle exponirt werden, zerlegen Kohlensäure, wenn die Quelle ein Drummond'sches Licht ist. 2. Sie zerlegen dieselbe noch, aber schwächer, wenn sie von der Bourbouze'chen Lampe beleuchtet werden. 3. Wenn die Blätter durch eine Wasserschicht geschützt sind, findet die Zerlegung stets statt; wenn sie von Benzin eingehüllt sind, das viel diathermaner als Wasser ist, ist die Zerlegung noch merklich unter der Wirkung des Drummond'schen Lichtes; sie ist es nicht mehr unter dem Einflusse der Bourbouze'schen Lampe, und man beobachtet gewöhnlich das umgekehrte Phänomen einer Sauerstoff-Absorption und Kohlensäure-Entwickelung. 4. Wenn man das Benzin durch Chloroform ersetzt, das noch diathermaner ist, giebt die Drummond'sche Lampe noch eine sehr schwache Zerlegung, die viel geringer, als wenn die Hülle mit Benzin gefüllt ist; bei der Bourbouze'schen Lampe ist das Phänomen der Athmung stärker als das der Assimilation, die Atmosphäre wird arm an O und bereichert sich an CO_2. 5. Die Versuche geben somit ein neues Beispiel der sehr verschiedenen Wirkung, welche die leuchtenden Strahlen und die dunklen Strahlen auf die Pflanzen ausüben; wenn die ersteren vorherrschen, zerlegen die Zellen mit Chlorophyll die Kohlensäure (Sonne, Drummond'sches Licht oder Bourbouze'sche Lampe, die durch eine Wasserschicht wirken), wenn die dunklen Strahlen überwiegen, verbraucht die Pflanze O und entwickelt CO_2 (Bourbouze'sche Lampe, die durch eine Schicht von Benzin oder Chloroform wirkt). (Ann. agronom. **5**. 401; Naturf. **13**. 13—14. 10. Januar.)

P. Cazeneuve, Ueber den *Einfluss des Phosphors auf die Harnausscheidung.* (C. r. **89**. 992—94. [8.*] Dec.)

Kjeldahl, Ueber die *Wirkung der Diastase und des Ptyalins.* Vf. hat die verschiedensten äusseren Umstände, wie Menge der wirkenden Substanzen, Temperaturverhältnisse u. s. w., namentlich in ihrem Einflusse auf den diastatischen Process, aber auch zum Theil auf die Speichelverdauung einer experimentellen Erörterung unterzogen. Die Grösse des diastatischen Processes wurde dabei gemessen an der Menge von mit Fehling'scher Lösung titrirbarem Zucker, eine Methode, die aus mehreren Gründen nicht ganz genau ist, aber deren Anwendung doch nicht verhindert, gewisse belangreiche Schlussfolgerungen zu ziehen.

Einfluss der Menge von Diastase auf die Production von Zucker. Die Versuche wurden vorgenommen mit 10 g Stärke, welche zuerst mit kochendem Wasser in Kleister verwandelt und dann bei 57° mit wachsenden Mengen von Malzextract vermischt wurden. Im Ganzen hatte man etwa 200 ccm Flüssigkeit. Nach 10 Minuten wurde der Versuch unterbrochen und der gebildete Zucker bestimmt. Das Resultat einer derartigen Versuchsreihe war: Malzextract 2 ccm, Zucker 0,313; Extract 4 ccm, Zucker 0,596; Extract 6 ccm, Zucker 0,864; Extract 8 ccm, Zucker 1,070, Extract 10 ccm, Zucker 1,190; Extract 12 ccm, Zucker 1,300.

Man sieht, dass Anfangs die erlangte Fermentwirkung beinahe proportional steigt mit der Menge des Ferments. Da aber die Menge des zu verarbeitenden Stärkemehls eine beschränkte ist, kann das nicht so fortgehen, und bald ist eine Menge von Diastase erreicht, die für eine maximale Wirkung ausreicht, so dass die Vermehrung unnütz ist. Dies Maximum ist für die angegebenen Umstände zu erwarten bei 15 ccm Malzextract (bereitet aus 1 Thl. Malz auf 4 Thle. Wasser) auf 10 g Stärkemehl, und eine zweite Versuchsreihe bestätigt diese Voraussetzung. Will man daher zwei Sorten Malz auf ihren Gehalt an diastatischem Ferment prüfen, so ist es nöthig, kleinere Verhältnisse von Malz zur Stärke zu wählen, so dass man jenem Maximum fern bleibt. Richtet man z. B. solche Versuche so ein, dass der Extract von 1 Thl. Malz auf 10 Thle. Stärke kommt, so wird man an dem erzeugten Zucker ziemlich genau den Gehalt an Diastase ermessen können, weil unter solchen Verhältnissen eine ziemliche Proportionalität zwischen Menge von Ferment und Grösse der Fermentwirkung besteht.

Einfluss der Temperatur auf den diastatischen Vorgang. Diese Versuche wurden mit 10 g Stärkemehl und 8 ccm Malzextract von der früher angegebenen Concentration angestellt. Gesammtflüssigkeitsmenge war wieder 200 ccm. Das so erhaltene Gemisch wurde 15 Minuten bei der erforderlichen Temperatur erhalten, dann rasch nahe auf den Siedepunkt gebracht um die Wirkung aufzuhalten, dann der Zucker bestimmt.

Die erhaltenen Resultate können durch die folgenden Zahlen verdeutlicht werden: Der gebildete Zucker (mittels Fehling'scher Reaction) betrug bei 20° 17,5; bei 35° 30,5; bei 54° 41,5; bei 63° 42; bei 64° 40; bei 67° 34; bei 68° 29; bei 72° 18 und bei 77° 8. Also eine langsam aufsteigende, rasch abfallende Curve, deren Optimum bei 63° liegt. Auch wenn Malzextract für sich auf 65° oder darüber erhitzt wurde, büsste dasselbe an Wirksamkeit um so mehr ein, je höher die Erhitzung war und je länger die Erhitzung fortgesetzt wurde. Bei niedrigeren Temperaturen (55°) schadete eine längere Erwärmung dem Malzextracte nichts. Der Abfall jener Curve ist also jedenfalls der beginnenden Zersetzung der Diastase zuzuschreiben.

Einfluss der Zeit. Auch zur Beantwortung der Frage, welchen Einfluss die Zeit auf die Vollendung der diastatischen Reaction hat, wurden 10 g Stärkemehl und 8 ccm Malzextract verwendet. Allein es wurden verschiedene Versuchsreihen bei verschiedener Temperatur unternommen. Alle die Zahlen der hierher gehörigen Tabelle hier aufzuführen würde etwas umständlich sein. Als Repräsentant kann eine Reihe dienen, welche nahezu für das Temperaturoptimum Geltung hat, nämlich für 60—61°: Es waren gebildet nach 5 Minuten 23,4 Zucker, nach 10 Minuten 37,4, nach 20 Minuten 44, nach 45 Minuten 45, nach 60 Minuten 45,5. Aehnlich ist der Verlauf auch bei den übrigen Temperaturen: Rasches Ansteigen erst nahe proportional der Zeit, endlich völlige Einflusslosigkeit der Zeit ist der Charakter aller Versuchsreihen. Nur wenn, wie bei niedrigen Temperaturen, die erste mögliche Wirkung ganz ausser Verhältniss steht zu dem überhaupt Erreichbaren, findet eine länger dauernde Reaction statt, sonst erscheint sie nach 20 Minuten so gut wie beendet.

Einfluss der Concentration auf die diastatischen Wirkung. Ob man die Flüssigkeit, welche man der Wirkung des Malzextracts aussetzt, vorher mit Wasser stark verdünnt oder nicht, hat einen sehr geringen Einfluss auf den endgültigen Zuckergehalt. Dieser Einfluss ist aber, wie zu erwarten, ein negativer. In ähnlicher Weise wurde auch der Reichthum an Diastase in verschiedenen Sorten von Malzextracten und genauer aus verschiedenen Sorten von Malz bestimmt und ist man dabei zu den folgenden Resultaten gelangt: Feingemahlenes Malz ist nach einer Berührung von einer halben Stunde mit einer grossen Menge von Wasser und nach häufigem Rühren an Diastase noch nicht erschöpft, sondern giebt noch einige Stunden lang etwas Ferment an die umgebende Flüssigkeit ab.

Steigerung des Diastasegehalts von Malz während des Keimungsprocesses: Die Gerste enthielt, bezogen auf die Trockensubstanz, an Fermentkraft 74, nachdem sie 1 Tag im Malzraum verweilt 70, nach 2 Tagen 73, nach 3 Tagen 80, nach 4 Tagen 105, nach 5 Tagen 150, nach 6 Tagen 190, nach 7 Tagen 220, nach 8 Tagen 226. Die Gerste enthält also schon mehr Diastase, als man gewöhnlich annimmt. Die Hauptbildung von weiterer Diastase findet bei gewöhnlicher Temperatur zwischen dem 3. und 7. Tage statt. Während des Darrprocesses, auch wenn dieser sehr vorsichtig geleitet wird, geht eine grosse Menge Diastase, in den vorliegenden Versuchen reichlich die Hälfte, verloren.

Die Anwesenheit von fremden Stoffen ist endlich in ihrer Einwirkung auf den Verlauf des diastatischen Processes untersucht worden. Maltose, der Flüssigkeit zugesetzt, hatte beinahe keinen Einfluss auf die fernere Zuckerbildung, zum Theil im Gegensatz mit bisher bestehenden Annahmen. Ein begünstigender Einfluss ist dagegen für verschiedene Säuren, Mineral- und Pflanzensäuren constatirt. Diese Begünstigung hat aber nur statt bei sehr schwachen Zusätzen, bei Schwefelsäure $2^1/_2$ Zehntausendtheile der Fermentflüssigkeit. Bei grösseren Zusätzen tritt bald eine sehr schädliche Wirkung hervor. Dieselbe stellt sich sogleich ein für Zusätze von fixen Alkalien und Salzen von schweren Metallen, obschon für dies ein sehr verschiedenem Maasse. Sehr schädlich wirkten Zusätze von Borax,

Alaun, arsensaurem Natron, kaum schädlich Kochsalz und Gyps. Von Carbolsäure und Salicylsäure wirkte nur die letztere, wahrscheinlich als Säure, stark beeinträchtigend, während die gewöhnlichen Gifte für niedrige Organismen ja auf chemische Fermente grossentheils unwirksam sind. Alkaloide bewirkten eher eine leichte Beschleunigung; Alkohol wirkte dagegen schädlich.

Von viel geringerer Ausdehnung sind die Versuche über die Bedingungen der Wirkung des zuckerbildenden Fermentes aus dem Thierreiche gewesen.

Die *Wirkung des Ptyalins* (der wirksamen Substanz des Speichels) auf rohe Stärke ist sehr gering, recht erheblich wird dagegen durch dies Ferment Kleister in Zucker verwandelt. Die Versuche sind angestellt mit gemischtem menschlichen Speichel und übrigens auf ähnliche Weise wie diejenigen mit der Diastase. Die Abhängigkeit der Wirkung des Ptyalins von der Temperatur wird am besten durch die folgenden Versuchsergebnisse ausgedrückt. Es wurde an Zucker producirt bei 15° 0,50 g, bei 26° 0,78 g, bei 37° 1,08 g, bei 42° 1,28 g, bei 48° 1,35 g, bei 55° 1,15 g, bei 61° 0,73 g, bei 67° 0,25 g, bei 70° 0,05 g, bei 72° 0,00 g. Also auch bei dem Ptyalin wie bei der Diastase ein Optimum weit unter dem Siedepunkt des Wassers, aber ungefähr bei 46°, also 17° tiefer. Oberhalb dieses Optimums nimmt die Wirkung auch hier viel rascher ab, als sie gestiegen.

Durch andere Versuche wurde festgestellt die Abhängigkeit der Zuckerbildung von der Menge anwesenden Fermentes. Dabei hat sich, wie vorauszusehen war, dieselbe Abhängigkeit herausgestellt wie bei der Diastase, nämlich bei unzureichender Menge Ptyalin ein proportionales Ansteigen mit diesen Mengen, während bei grösserer Menge eine weitere Vermehrung kaum mehr von Einfluss war. (Meddelser fra Carlsberg Labor.; Naturf. **13**, 4—5. 3. Januar.)

Th. Defresne, Vergleichende Untersuchungen über *Ptyalin und Diastase.* Die Resultate, welche Verf. erhielt, scheinen geeignet, die Meinungsverschiedenheiten zu lösen, welche unter den Physiologen über die Wirkung des Ptyalins bestehen. Die Einen nehmen an, dass der Speichel durch den Magensaft zerstört wird, die Anderen, dass er seine Wirkung auf Stärke im Magen fortsetzt. Das Richtige ist: durch reinen Magensaft wird der Speichel paralysirt, im gemischten Magensafte dagegen, welcher nur organische Säuren enthält, geht die Saccharification weiter fort, ebenso gut wie im Munde. Das Ptyalin ist daher ebenso gut wie das Pankreatin ein ausgezeichnetes Reagens, um die Differenz, welche zwischen reinem und gemischtem Magensafte besteht, zu demonstriren. Ersterer verdankt, wie Vf. in einer früheren Abhandlung (**79**. 821) gezeigt hat, seine saure Reaction der an eine organische Base, wahrscheinlich Leucin, gebundenen Salzsäure; letzterer organischen Säuren, die wahrscheinlich an stickstoffhaltige Substanzen gebunden sind. Das Ptyalin und die Diastase sind also in ihrer physiologischen Wirkung nicht identisch; das Ptyalin saccharificirt Stärke im gemischten Magensafte ebenso gut wie im Munde, es wird nur einen Augenblick im reinen Magensafte paralysirt und erlangt seine Wirkung im gemischten Magensafte und im Duodenum wieder. Die Diastase oder das Maltin wird durch Salzs. oder durch reinen Magensaft für immer seiner Wirkung beraubt, und nachdem es in den gemischten Magensaft passirt, ist es vollständig verändert, denn wenn es auch noch Stärke löst, so saccharificirt es dieselbe doch nicht mehr. (C. r. **89**. 1070. [22.*] December 1879. Paris.)

H. Hager, Ueber *Valeriansäure.* Da heutigen Tages eine reine Valeriansäure, das sogen. Monohydrat, in den Handel kommt, so wäre es wohl gerathener, diese officinell zu machen, denn die trishydratische des Handels ist selten eine solche und enthält mehr oder weniger monohydratische. Ferner wäre in der Pharmakopoe eine Reaction auf Buttersäure u. auf unvollständig in Valeriansäure übergeführte Amylalkoholtheile anzuführen. Für die Reaction auf Buttersäure hat Vf. in dem Commentare zur Pharm. Germ. Kupferacetat angegeben. Die Reaction auf Valeraldehyd berührte er im Commentar nicht, weil eben eine nach dieser Seite hin reine Säure im Handel eine Seltenheit war. Jetzt trifft man aber auch eine in dieser Beziehung ziemlich oder völlig reine Säure an (völlig rein erwies sich z. B. die aus der Finzelberg'schen Fabrik zu Andernach am Rhein bezogene) und wäre nur eine solche auch als officinelle anzuerkennen. Behufs der Prüfung wären 2,0 der Säure zuerst mit 3,0 Aetzammon u. dann mit ca. 150,0 kaltem Wasser zu mischen und stark zu schütteln. In der Ruhe muss die Flüssigkeit völlig klar sein oder kaum eine Andeutung einer Opalescenz wahrnehmen lassen. (Pharm. Centralh. [N. F.] **1**. 13. 8. Januar.)

Ant. Bélohoubek, Ueber den *Werth einiger Kunstdünger.* Verf. untersuchte einige Düngersorten „garantirter Güte", von einer und derselben renommirten Fabrik herrührend. Das *„Superphosphat"* Nr. 1 zeigte einen Gehalt von nur 3,651 p. c. löslicher Phosphors. u. 2,248 p. c. Stickstoff, und erwies sich als ein Gemenge von gemahlener Braunkohle, aus Spodium bereitetem Superphosphate und rohem Ammoniumsulfate.

Das *„Superphosphat"* Nr. 2 enthielt an Gesammtphosphorsäure 1,868 p. c. (davon 1,692 p. c. löslich) und 0,869 p. c. Stickstoff. Seiner Hauptsache nach bestand es aus

Braunkohle, Sand und Erdreich (16,225 p. c.), nebst einem unbedeutenden Antheile Spodium-Superphospat und rohem Ammoniumsulfat.

Der „*Kunstdünger*“ Nr. 1 enthielt 4,587 p. c. lösliche und 2,841 p. c. unlösliche Phosphorsäure nebst 0,847 p. c. Stickstoff. Auch dieser Dünger bestand in erster Reihe aus gemahlener Braunkohle, sodann aus unvollständig aufgeschlossenem Spodium-Superphosphate, beiläufig $^1/_2$ p. c. Kaliumsulfat und 4 p. c. Ammoniumsulfat. Der Gehalt an Sand und Erdreich betrug über 13 p. c.

Im „*Kunstdünger*“ Nr. 2 fand sich vor: lösliche Phosphorsäure 0,236 p. c. (!), unlösl. Phosphorsäure 0,011 p. c., Stickstoff (in ungünstiger Bindungsweise) 0,507 p. c., freie Schwefelsäure 12,192 p. c. (!), Ammoniumsalze in Spuren. Der Hauptsache nach bestand dieser Dünger aus mit roher Schwefelsäure besprengtem Braunkohlenpulver mit etwa 1 p. c. Spodium-Superphosphat.

Der „*Wiesendünger*“ endlich enthielt nur 0,046 p. c. lösliche und 0,0005 p. c. unlösl. Phosphorsäure, dafür aber 9,063 p. c. freie Schwefelsäure (!). Auch der Wiesendünger besteht hauptsächlich aus Braunkohlenpulver mit roher Schwefelsäure (auf 100 k Kohle etwa 10—12 k Schwefelsäure). Der Zollcentner davon wird mit 3 fl. 50 kr. österr. Währ. verkauft. (Listy chem. **4.** 11—13. Oct. 1879.)

Kleine Mittheilungen.

Fabrication von Opal- und Alabasterglas. Hierzu sowie zur Herstellung solcher Nüancen des Glasstoffes, welche sich dem Milchglas nähern, wendet man nicht mehr Kryolith und andere Mittel, wie z. B. Zinnoxyd, Kalkphosphat etc. an, um die gewünschte Undurchsichtigkeit zu erreichen, sondern man erzielt dasselbe durch den Gebrauch folgender Mischung: Feldspath oder feldspathhaltige Materie, Blaukalk und Barytsulfat $Ba\,SO_4$ oder Witherit $Ba\,CO_3$ d. h. Feldspath 20—78 p. c., Blaukalk 17—60 p. c. und Barytsulfat 5 — 40 p. c. Diese Mischung wird gewöhnlich derart arrangirt, dass 3 oder 4 Gewichtstheile von Sulfat, 3 Thle. Witherit, 5 Thle. Soda, oder $6^1/_2$ Pottasche ersetzen. Durch den Zusatz von Barytsulfat wird das Glas dichter und brillanter, doch darf man nicht zu viel davon zusetzen, weil dann das Glas zu dicht oder vielmehr undurchsichtig würde, und weil es hierbei absolut nöthig ist, dass eine gewisse Quantität Alkali in der Mischung bleibt, so fügt man der Mischung, auf 100 Gewichtstheile dieselbe angenommen, hinzu: 10 zu 70 Thle. hochgradige Soda oder 15 zu 100 Thle. Pottasche und 70 zu 300 Thle. Sand. Um immer eine gleichmässige Waare zu erzielen, muss man besonders auf die gleichmässige Proportion von Soda achten und ev. die flüssige Masse durch Zusatz oder Verminderung in das richtige Verhältniss setzen. Das mit Hülfe von Barytsulfat hergestellte Opalglas ist allem anderen dieser Art vorzuziehen, weil es weniger transparent und dabei von gefälliger Erscheinung ist. (Mon. de la Céramique; Ind.-Blätter, **16,** 432. Ende Nov. 1879.)

Prüfung des Olivenöles auf Kupfergehalt, von O. Cailletet. Unter dem Namen Malagaöl kommt in Handel ein grünliches Oel vor, welches durch Grünspan gefärbt ist. Zu seiner Herstellung löst man in irgend einem Oele Kupferacetat in reichlicher Menge auf, färbt mit dieser Lösung ein beliebiges anderes Oel, z. B. Erdnussöl, und verkauft dann das Product als Olivenöl aus Malaga. Um diesen Betrug zu entdecken löst man nach dem Vf. 0,1 g Pyrogallussäure in 5 ccm Aether, fügt dann 10 ccm des Oeles hinzu u. schüttelt. Das Ganze färbt sich alsdann bald braun und es schlägt sich pyrogallussaures Kupferoxyd nieder. Kupferfreie Fette zeigen diese Färbung und Trübung nicht. (Z. f. anal. Ch. **6.** 628.)

Eine neue Art sogenannter Pharaoschlangen erhält man, indem man 2 Theile Kaliumdichromat, 1 Thl. Kalisalpeter und 3 Thle. Zucker vollkommen trocken zusammenreibt und so viel Perubalsam dazu mischt, dass daraus eine Paste entsteht. (Polytechn. Notizbl. **34.** 367. Decbr. 1879.)

Neuerungen in der Zuckerfabrication. 1. *Continuirlicher Condensationsapparat* von G. Lustig. — 2. *Halbkreisförmige Diffusionsbatterie* von der Maschinenfabrik Sangerhausen. — 3. *Diffuseur mit getheilter Saftströmung* von V. Nowotny. — 4. *Schnitzelpressen für Diffusionsrückstände.* — 5. *Schnitzelpresse* von C. Rudolph u. Co. — 6. *Schnitzelpresse* von Haase. — 7. *Centrifuge zum Entwässern der Rübenschnitzel* von F. Dippe. — 8. *Rübenreibe* von Gigot. — 9. *Trockenkalk-Löschapparat* für Rübenzuckerfabrication von S. v. Ehrenstein. (Polyt. Journ. **234.** 378—83. Dec. 1879.)

Neuerungen in der Spiritusfabrication. 1. *Ueber die Grenzen der Dickmaischung* von M. Märcker. — 2. *Ueber die Schaumgährung der Kartoffelmaischen* von M. Delbrück; E. Bauer. — M. Märcker und Neale (**79.** 777.). *Schwergährigkeit der Rübenzuckermelassen.* (Polyt. 6ourn. **234** 403—6. Dec. 1879.)

Bergwerksbetrieb Oesterreichs im Jahre 1878.

I. Bergwerksproduction.

Producte	Metr. Centner	Gegen 1877	Proc.
Golderz	1 728	+ 676	64,2
Silbererz	98 477	+ 2 862	2,9
Quecksilbererz	307 670	— 13 450	4,2
Kupfererz	33 475	— 14 980	30,9
Eisenerz	6 661 591	+1 274 580	23,6
Bleierz	103 447	+ 9 449	10
Nickel- und Kobalterz	762,48	— 290,2	27,6
Zinkerz	333 865	+ 93 848	39,1
Zinnerz	13 897	—	—
Wismutherz	—	—	—
Antimonerz	1 368,4	— 365,1	21,05
Arsenikerz	680	— 672,5	49,7
Uranerz	71,21	+ 1,57	2,25
Wolframerz	155	— 240	60,7
Chromerz	310	— 640	67,3
Schwefelerz	84 551	+ 20 905	32,84
Alaun- und	1 094 803	— 120 149	15,8
Vitriolschiefer		— 261 661	36,38
Braunstein	41 836	— 37 163	47,04
Bergöl	6 345	+ 265	4,3
Graphit	121 471	+ 2 895	2,44
Asphalt	397	— 394	49,81
Braunkohlen	72 411 030	+1 150 838	1,61
Steinkohlen	50 782 191	+1 923 557	3,94

II. Hüttenproduction.

Producte	Metr. Centner	Gegen 1877	Proc.
Gold	0,169	+ 0,08	94,3
Silber	290,905	+ 19,21	7,7
Quecksilber	3 700	— 216,2	5,5
Kupfer	3 034	— 1 657	35,3
Frischroheisen	2 637 470	+ 390 757	17,3
Gussroheisen	294 497	— 49 152	14,3
Blei	56 112	+ 2 972	5,5
Glätte	35 425	+ 405	1,1
Nickel	60,5	— 79,5	56,8
Zink	36 226	— 8 966	19,39
Zinn	256	— 753	74,6
Wismuth	143,28	—	—
Antimon	740,64	+ 320	76,06
Arsenik	1 697,25	+ 1 457,25	70,4
Urangelb	36	— 9	20
Schwefel und Schwefelkohlenstoff	5 884	+ 2 821	105,7
Eisenvitriol	16 562	+ 1 373	9,04
Alaun	18 165	— 2 357	11,4
Schwefelsäure und Oleum	93 613	— 3 778	3,8
Vitriolstein	59 020	+ 67	0,1
Mineralfarben	15 111	+ 169	1,13

(Stat. Jahrb. d. k. k. Ackerbaumin. für 1878; B.- und H.-Ztg. **38.** 441. Dec. 1879.)

Prüfung von Alkalidicarbonaten von Lalieu. 1 g reines Natriumdicarbonat, $NaHCO_3$, entwickelt mit einem Ueberschuss von Säure 0,524 g oder 264 ccm Kohlensäure. Das im Handel vorkommende Salz, als ein Gemenge von Mono- und Dicarbonat betrachtet, giebt mit Säureüberschuss eine Gasmenge, welches man mit V bezeichnet und in 2 ungleiche Theile trennt. Der eine Theil sei unveränderlich $= \frac{264}{2} =$ 132 ccm, welche nöthig sind, um mit der Gesammtmenge von

Natrium neutrales Carbonat zu bilden. *b* oder (V—132) cc bildet das zweite Molekül Kohlensäure. Wäre nun z. B. $b = {}^{9}/_{10}, {}^{8}/_{10}, {}^{7}/_{10}$ . . . . . von *a*, so könnte man das untersuchte Salz zu ${}^{9}/_{10}, {}^{8}/_{10}, {}^{7}/_{10}$ . . . . . seines Gewichtes als Dicarbonat und den Rest als neutrales Carbonat betrachten. Es genügte demnach *b* durch *a* zu theilen, um das wirkliche Verhältniss des Dicarbonates zu erlangen. Dieses Resultat giebt eine etwas zu niedrige Zahl, welche, obgleich die fehlende Kohlensäure durch Hydratwasser compensirt wird, doch nicht für alle Anforderungen genügt. Zur Ausführung eines genaueren Verfahrens bestimmt man des Salzes Glührückstand, sowie die entwickelte Gasmenge. 1 g reines Salz soll 0,631 Glührückstand geben und enthält das neutrale Carbonat 0,415 seines Gewichtes an Kohlensäure. Man erhält also durch Glühen und durch das Messen des entwickelten Gases das Verhältniss des in der Probe enthaltenen neutralen Carbonates und das Verhältniss der Kohlensäure, welche das Dicarbonat bildet und in Folge dessen das wirkliche Dicarbonat. Entfernt sich das gefundene Volumen wenig von 264 cc für 1 g Salz, so kann man sich mit dem ersten Verfahren begnügen. Auch würde das Bestimmen der Gasmenge für einen annähernden Versuch ausreichen, unter Berücksichtigung, dass die gefundene Zahl etwas zu niedrig ist (2—3 p. c.). Ist das Kohlensäurevolumen zu gering und wünscht man ein genaueres Resultat, so erhält man entweder einen Glührückstand, welcher niedriger ist als 0,631 und hat man dann es mit einem Salze mit wenig Verunreinigungen und nur mit einer ungenügenden Menge Kohlensäure zu thun, denn wenn das Salz Kohlensäure verliert, so wird es schwerer, da 1 Molekül Säure (22) durch 4 Molekül Wasser (36) ersetzt wird, weshalb der Rückstand geringer sein muss. Ist andrerseits der Glührückstand = 0,631 oder grösser, so spricht dies nicht allein für unvollständiges Dicarbonat, sondern auch für die Anwesenheit fremder Salze (Chlorüre oder Alkalisulfate), welche für sich zu bestimmen und von dem Glührückstande abzuziehen sind. Diese Prüfungsweise hält Lalieu für viel rascher fördernd, als die auf alkalimetrischem Wege, verbunden mit Kohlensäurebestimmung durch Präcipitation. Von Kaliumdicarbonat, $KHCO_3$, entwickelt 1 g = 221,5 ccm = 0,44 g Kohlensäure und hinterlässt beim Glühen ebenfalls 1 g = 0,69 g Rückstand. Will man nur einen annähernden Versuch machen, so begnügt man sich, das aus 1 g des Salzes durch 15 ccm Schwefelsäure von 10⁰ entwickelte Gas zu messen. Bezeichnet man mit *V* das Volumen desselben nach vorgenommenen Correctionen, theilt dieses Volumen in 2 Thle., 111 ccm u. (V—111) ccm, so erhält man $\frac{V-111}{111}$ für das Dicarbonat und den Rest für das neutrale Carbonat und das Wasser. Will man genauere Resultate, so bestimmt man den Glührückstand, welcher nach der Theorie 0,699 neutrales Carbonat sein sollte. Dieses neutrale Carbonat enthält 0,317 seines Gewichtes Kohlensäure. Man muss alsdann den erhaltenen Rückstand mit dieser Zahl multipliciren, um die Menge Kohlensäure kennen zu lernen, welche das neutrale Carbonat bildet. Ausserdem ist der Ueberschuss der Gesammtmenge Kohlensäure über jene, welche der Rückstand enthält, das 4,54 fache seines Gewichtes Dicarbonat. So gab z. B. 1 g Dicarbonat 206 ccm corrigirtes Gas, multiplicirt mit 0,001986 = 0,409 g Kohlensäure. 1 g calcinirtes Salz hinterliess 0,695 Rückstand, welcher multiplicirt mit 0,317 = 0,22 g Kohlensäure gab. 0,409—0,22 = 0,189 g für das zweite Molekül Kohlensäure, woher 0,189 × 4,54 = 0,858 Dicarbonatmonohydrat. Der Rest 1—0,858 = 0,142 repräsentirt das neutrale Carbonot und das aus der Luft angezogene Wasser. Die Zusammensetzung ist also:

85,8 p. c. Dicarbonat,
10,3 p. c. neutrales Carbonat,
3,9 p. c. hygrometrisches Wasser.

(Journ. de Pharm. d'Anvers. Juli 1879; Arch. d. Pharm. [3.] **15.** 446—47. Mitte Nov. 1879.)

Darstellung von ammoniakfreiem destillirten Wasser. Die Röhre welche den Wasserdampf von der Destillirblase ableitet, wird nicht direct mit der Kühlschlange verbunden, sondern mündet in den Boden einer grossen eisernen Trommel (ca. 10 Gallonen fassend), während der Kopf der Trommel in gewöhnlicher Weise mit dem Kühlapparate verbunden ist. In der Trommel, welche der Atmosphäre ausgesetzt ist, verdichtet sich ein Theil des Wasserdampfes, fällt zu Boden, und wird durch das stete Einströmen des Dampfes in stetem Sieden erhalten. Wird das Wasser hier durch eine geeignete Vorrichtung abgezapft, so ist es völlig frei von Ammoniak, während das am Ende der Kühlschlange ablaufende Wasser von Ammoniak strotzt. Mit einem Apparate von der angegebenen Grösse und mit viel Dampf kann stündlich eine Gallone ammoniakfreies Wasser erhalten werden. (Arch. Pharm. [3.] **15.** 458. Nov. 1879.)

Trennung des Chinins von Strychnin, von Dwars. 5 g der gemischten Lösung wurden (Vf. nahm das bekannte Eisenchinin, Strychnincitrat) in wenig Wasser gelöst, mit Ammoniak übersättigt und mit Chloroform geschüttelt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms wurde der Rückstand bei 110⁰ getrocknet, es blieben 0.81 g = 16,2 p. c. Alkaloide zurück. In warmem Wasser gelöst, unter Zusatz von SO_4H_2 mit NH_3 neutralisirt, wurde überschüssiges Ammoniumoxalat zugemischt. Nach 24 Stdn. wurde das Chinin als Chininoxalat gesammelt und gewogen. Bei 100⁰ C. getrocknet, war sein Gewicht 0,704 g oder 0,618 Chinin. Das Filtrat und Waschwasser wurden mit Ammoniak und Chloroform geschüttelt. Nach dem Verdunsten blieben 0,1775 g amorphes Strychnin mit Chininspuren zurück, welches wiederholt mit reinem Aether behandelt wurde, so dass 0,021 reines Strychnin erhalten wurden. (Arch. Pharm. [3.] **15.** 463—64. Mitte Nov.)

Vergleichende Uebersicht, über Menge und Werth der Production einer Anzahl Bergwerke, Salinen und Hütten im deutschen Reiche und in Luxemburg während der Jahre 1877 und 1878.

Arten der Production	Menge in Centnern 1877	Menge in Centnern 1878	Werth in Mark 1877	Werth in Mark 1878
I. *Bergwerksproduction.*				
1. Mineralkohlen und Bitumen.				
Steinkohlen	748 475 491	788 586 167	216 321 155	207 613 929
Braunkohlen	212 888 534	219 422 340	35 731 465	35 807 403
Asphalt	794 704	946 580	692 440	764 226
Erdöl	17 293	16 900	84 197	72 667
2. Mineralsalze.				
Steinsalz	3 415 725	4 058 790	1 145 000	1 352 392
Kaïnit und andere Kalisalze .	16 234 327	15 404 266	6 452 340	6 448 162
Bittersalze	3 040	10 393	1 438	5 198
3. Erze.				
Eisenerze	98 689 363	108 738 150	23 316 730	26 758 158
Zinkerze	11 530 952	11 943 864	11 092 115	10 225 256
Bleierze	2 932 014	3 011 390	22 654 822	20 492 810
Kupfererze	6 869 000	7 470 132	7 726 459	8 565 942
Silber- und Golderze . . .	375 927	357 871	3 989 051	3 016 141
Antimonerze	3 249	3 798	48 556	41 657
Arsenikerze	22 674	25 235	31 630	49 396
Manganerze	128 137	119 002	327 291	266 742
Wolframerze	367	571	2 485	3 874
Schwefelkies	2 122 520	2 007 306	1,575 488	1 287 542
Sonstige Vitriol- und Alaunerze .	892 114	695 102	135 393	102 851
II. *Salze aus wässeriger Lösung.*				
Kochsalz (Chlornatrium) . .	8 271 834	8 099 997	11 112 728	10 909 905
Chlorkalium	1 747 556	2 116 735	9 994 463	11 247 606
Chlormagnesium	118 300	170 861	200 905	238 500
Schwefelsaure Alkalien . .	559 865	569 515	1 508 201	1 462 869
Schwefelsaure Magnesia . .	364 410	229 032	92 677	79 328
Schwefelsaure Erden:				
a. Schwefelsaure Thonerde .	8 850	—	61 950	—
b. Alaun	79 020	74 624	641 274	593 504
III. *Hüttenproducte.*				
A. Sämmtliche Hüttenproducte.				
Roheisen	38 131 583	42 488 874	108 069 471	112 246 669
Zink	1 807 236	1 899 070	33 604 318	31 667 283
Blei (Blockblei und Bleiglätte) .	1 605 754	1 687 441	31 183 879	27 153 880
Kupfer	167 236	190 811	12 717 531	13 277 567
Kupferstein zum Verkaufe . .	4 966	5 731	102 003	113 966
Silber	293 070,83 Pfd.	333 821,93 Pfd.	23 641 941	25 279 516
Gold	445,91 „	617,37 „	621 782	862 508
Blaufarbenproducte . . .	7 192	6 786	1 573 578	1 456 045
Cadmium	4 043 Pfd.	4 980 Pfd.	24 196	28 039
Zinn	1 762	1 662	132 228	107 947
Antimon	1 860	2 490	49 067	57 412
Arsenikalien	16 853	24 591	298 435	339 890
Schwefel	31 399	17 721	272 858	145 705
Schwefelsäure	1 863 937	1 776 744	6 289 807	5 257 819

Arten der Production	Menge in Centnern 1877	Menge in Centnern 1878	Werth in Mark 1877	Werth in Mark 1878
Vitriole:				
Eisenvitriol	51 121	54 186	147 350	154 030
Kupfervitriol	68 693	87 766	1 383 664	1 554 271
Gemischter Vitriol . . .	698	418	6 892	3 883
Zinkvitriol	8 871	6 535	54 202	39 790
Farbenerden	6 872	4 779	63 950	34 172
B. Roheisen insbesondere.				
Masseln zur Giesserei . . .	2 360 169	2 104 279	7 373 764	6 121 285
do. zur Flusseisenbereitung .	7 729 377	8 842 064	27 523 335	30 109 978
do. Schweisseisenbereitung .	27 282 417	30 904 208	67 813 089	72 251 693
Gusswaaren erster Schmelzung .	508 148	455 644	4 668 851	3 240 691
Bruch- und Wascheisen . .	251 472	182 679	690 432	523 022
IV. *Verarbeitung des Roheisens.*				
A. Gusseisen zweiter Schmelzung .	7 741 061	7 674 889	75 995 402	69 801 066
B. Schweisseisen (Schmiedeeis. u. Stahl)	19 867 762	21 839 226	51 528 754	158 383 452
C. Flusseisen (einschl. Tiegelgussstahl)	5 915 593	7 063 459	52 939 535	56 364 346

(Monatshefte z. Stat. des Deutsch. Reichs 1879. 69; Berg- u. Hüttenm.-Ztg. **38**. 249—50. 11. Juli.)

Patente: Frank Clarke Hills, Deptford. *Fabrication von schwefelsaurem Ammon.* Besondere Einrichtung und Anordnung der Saturationsgefässe. (E. P. 3257. v. 17. Aug. 1878.) — D. Robertson Gardner, Glasgow. *Präservirung von Holz.* Dämpfe u. Imprägniren mit Quecksilbernitrat. (E. P. 3261. v. 19. Aug. 1878.) — R. Lavender und Jos. Richards, Pontypool. *Verwerthung der Schwefelsäure vom Verzinnen der Eisenplatten.* Destillation, zuletzt Calcination ders. (E. Pat. 3182 v. 12. Aug. 1878.) — P. Schwing, Barmen. *Kaffeesurrogat.* Arabischer und Türkischer Weizen wird gemalzt, getrocknet, geröstet, gemahlen. (D. P. 7513. v. 26. Sept. 1878.)

Inhalt: Belohoubek, A., Werth einiger Kunstdünger 75. — Bergwerksbetrieb Oesterreichs im Jahre 1878 77. — Bergwerks-, Hütten- u. Salinenprod. Deutschl. u. Luxemburgs in d. J. 1877 u. 1878 79. — Berthelot, Kupferhydrür 67. — Cazeneuve, P., Einfluss d. Phosphors auf die Harnstoffausscheidung 73. — Cochin, D., Alkoholgährung 72. — Darstellung von ammoniakfr. destill. Wasser 78. — Defresne, Th., Ptyalin u. Diastase 75. — Dehérain, P. P., und L. Maquenne, Zerlegung der CO_2 in der Pflanze bei künstl. Lichte 73. — Delbrück, M, Schaumgährung der Kartoffelmaischen 76. — Dippe, F., Rübenschnitzel-Centrifuge 76. — Dwars, Trennung d. Chinins v. Strychnin 78. — Ehrenstein, S. v., Trockenkalk-Löschappar. 76. — Gigot, Rübenreibe 76. — Gardner, D. R., Präservir. v. Holz 80. — Greene, W. H., Dioxäthylmethylen 71. — Haase, Rübenschnitzelpresse 76. — Hager, H., Valeriansäure 75. — Hartley, W. N., u. A. K. Huntington, Präf. äther. Oele 71. — Hills, F. Cl., Fabric. von schwefels. Ammon 80. — Kjeldahl, Wirk. der Diastase und des Ptyalins 73. — Lalieu, Prüfung von Alkalicarbonaten 77. — Lavender, R., und Jos. Richards, Verzinnen von Eisenplatten 80. — Lustig, G., Continuirl. Diffusionsapparat 76. — Märcker, M., Grenzen der Dickmaischung 76. — Märcker, M., und Neale, Schwergährigkeit der Rübenzuckermelassen 76. — Maschinenfabrik Sangerhausen, Diffusionsbatterie 76. — Nickels, B., Oxydat. des Anthracens zu Anthrachinon 71. — Nowotny, Diffuseur 76. — Ogier, J., Neues Siliciumhydrür 66. — Phipson, T. L., Palmellin u. Characin 71. — Ploeg, B. v. d., Bedeutung des oxals. Kalkes für d. Pflanze 72. — Rudolph, C., Schnitzelpresse 76. — Schlösing, Th., und A. Müntz, Nitrification 72. — Schwing, P., Kaffeesurogat 80. — Stolba, F., Verwend. des Aluminiummetalles in Laboratorien 66. — Wright, C. R. A., und A. E. Menke, Mangansuperoxyd 66. — Würtz, A., Kupferhydrür 70; Zersetzungstemp. der Dämpfe 65.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

No. 6. **Chemisches Central-Blatt.** 11. Febr. 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

M. P. Muir und **C. Slater**, *Einfluss des Wassers auf die Richtung und den Verlauf gewisser chemischer Reactionen.* Die Vff. studirten folgende Reactionen: 1. Chlorcalcium auf Natriumcarbonat. 2. Chlorstrontium auf Schwefelsäure. 3. Chlorbarium auf Kaliumoxalat. Die betreffenden beiden Lösungen wurden gemischt, die bestimmte Zeit stehen gelassen und die Menge des gebildeten Niederschlages bestimmt. Bei (1) nahm die Reaction mit zunehmender Verdünnung regelmässig ab; bei (2) und (3) traten verschiedene Unregelmässigkeiten ein, welche einzeln studirt wurden. Die Vff. stellen die erhaltenen Resultate durch Tabellen und Curven dar. Daraus ergiebt sich im Allgemeinen Folgendes: Jedes chemische System scheint einem Gleichgewichtszustande zuzustreben, welcher durch den grössten Energieverlust charakterisirt ist. Dies Streben kann auf verschiedenen Wegen aufgehalten werden, z. B. wenn man es so zu sagen in einen künstlichen Gleichgewichtszustand versetzt. Für ein System, bestehend aus Chlorbarium und Kaliumoxalat, entspricht derjenige Zustand dem stabilsten Gleichgewichte, bei welchem Bariumoxalat und Chlorkalium gebildet werden. Setzt man aber Wasser zu den reagirenden Molekülen, so werden diese nach der Vff. Annahme mit Hydratwasser belastet. Durch diese Belastung geht Energie verloren, aber nicht so viel, als wenn Bariumoxalat- und Kaliumchlorid-Moleküle gebildet werden. Das System ist demnach unbeständig; allein ein gewisser Grad von Beständigkeit wird ihm durch die grosse Menge der Dissociationsproducte der unbeständigen wasserhaltigen Moleküle verliehen. So entsteht eine gewisse Spannung, welche durch eine geringe Kraft gelöst werden kann, die eine Neu-Anordnung der Theilchen bedingt. Dieser Auffassung entsprechend fanden die Verff., dass anscheinend geringfügige physikalische Umstände, z. B. Rauhheit oder Glätte der Gefässwand, Filtriren statt Pipettiren etc. verhältnissmässig grossen Einfluss auf die Reaction in verdünnten Lösungen gewannen. Die Vff. schliessen mit der Hypothese, dass die Grösse der chemischen Reaction zwischen gleichen Molekülen Chlorbarium und Kaliumoxalat in unregelmässiger Weise durch die Menge des vorhandenen Wassers beeinflusst wird, weil das ganze System dadurch in einen Spannungszustand geräth, der namentlich durch die Gegenwirkung folgender Kräfte bewirkt wird: die Kraft der Bildung von Kryo- und anderen Hydraten, die Kraft der Spaltung dieser Moleküle u. die Kraft der Trennung der Salzmoleküle. (Chem. News **40**. 286. 12. [2.*] Dec. 1879. London, Chem. Soc.)

M. P. Muir, Ueber den Einfluss der Temperatur auf die *Zersetzung des Chlorbariums durch Kaliumoxalat in wässeriger Lösung.* In concentrirten Lösungen hat die Temperatur fast gar keinen Einfluss, mit steigender Verdünnung aber nimmt letzterer zu. Bei sehr stark verdünnten Lösungen bewirkt eine Temperaturerhöhung Anfangs eine geringe, darauf eine rasche Steigerung der Reaction bis zu einem gewissen Punkte, über welchen hinaus die Wirkung unwahrnehmbar wird. (Chem. News **40**. 286. 12. [2.*] Dec. 1879. London, Chem. Soc.)

T. E. Thorpe und **J. J. Watts**, Ueber *specifisches Volum und Krystallisation.* Vor einigen Jahren haben Playfair und Joule gezeigt, dass Salze mit hohem Wassergehalte, z. B. Natriumcarbonat mit 10 Mol. und alkalische Arseniate und Phosphate mit 12 Mol. ein gleiches Volum einnehmen, wie das in ihnen enthaltene Wasser im Zustande von Eis, so

dass es scheint, als existirten die Salzmoleküle in den molecularen Zwischenräumen des Eises. Für Salze mit niedrigerem Wassergehalte behält dies Gesetz indess keine Gültigkeit. Bei Borax, Natriumpyrophosphat und normalem Aluminiumphosphat ist das Volum gleich dem des Krystallwassers, als Eis angenommen, plus dem des Salzes. Schiff hat gezeigt, dass Glieder gewisser Classen wasserhaltiger Salze dasselbe spec. Volumen haben. So besitzen alle Alaune das spec. Vol. 277, die Doppelsulphate $M_2M''(SO_4)_2$ 207 und die Vitriole $M''SO_4,7H_2O$ 146. Die Vff. haben die Relationen zwischen den spec. Volum. der Sulfate von Cu, Mg, Zn, Ni, Co, Fe und Mn und dem Wassergehalte aufgesucht. Das spec. Gew. wurde in Benzin bei 15° bestimmt. Folgendes sind die Resultate:

Hydrate	0	1	2	3	4	5	6	7
$CuSO_4$	44,4	54,3	67,0	80,0	—	109,1	—	—
$MgSO_4$	44,8	55,6	67,0	—	—	112,4	130,8	146,8
$ZnSO_4$	45,6	54,7	66,6	—	—	113,7	130,2	146,8
$NiSO_4$	44,6	56,5	—	—	—	—	129,0	144,6
$CoSO_4$	44,7	55,2	70,9	—	97,4	114,6	130,1	146,0
$MnSO_4$	45,0	55,7	73,6	86,6	98,2	114,4	—	—
$FeSO_4$	44,5	56,2	67,7	—	100,5	—	—	146,7
Mittel	44,8	55,5	68,8	83,3	98,7	112,9	130,0	146,2

Hieraus ergiebt sich, dass die Mol.-Volume in der sogen. Magnesiareihe mit dem Wassergehalte der Salze variiren. Das erste Molekül, das „Constitutionswasser" Grahams, nimmt weniger Raum ein als jedes andere; sein mittlerer relativer Werth ist 10,7; für das zweite 13,3, für das dritte 14,5, für das vierte 15,4, für das fünfte (Mittel aus den am besten übereinstimmenden Zahlen für $ZnSO_4$, $CoSO_4$, $MnSO_4$) 15,6, für das sechste 15,7 und für das siebente 16,2. Diese Resultate stehen mit der Thatsache im Einklange, dass die verschiedenen Wassermoleküle in Salzhydraten verschieden fest gebunden sind, wie sich aus dem thermischen Verhalten der wasserhaltigen Salze ergiebt. (Chem. News **40.** 307. 26. [18.*] Dec. 1879. London, Chem. Soc.)

Harry Baker, *Untersuchungen über gewisse Fälle von Isomorphismus.* (J. of the Chem. Soc. **35.** 760 fgde. Nov. 1879.)

F. D. Brown, *Vergleichung verschiedener Methoden der fractionirten Destillation.* (Chem. News **40.** 285—86. 12. [4.*] Dec. 1879. London, Chem. Soc.)

3. Anorganische Chemie.

Mc. Leod, Ueber die *Bildung von Ozon bei der langsamen Verbrennung von Phosphor.* Die active Substanz, welche bei der langsamen Oxydation des Phosphors entsteht, kann entweder Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd sein. Letzteres wird durch Alkalien, durch Chromsäuremischung und Kaliumpermanganat zerstört, während ersteres durch Natriumcarbonat und Chromsäure nicht, und durch Permanganat nur wenig verändert wird. Vf. leitete Luft, in welcher Phosphor längere Zeit gelegen hatte, über Natriumdicarbonat, eine Mischung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure und Kaliumpermanganat, gesättigt mit Kohlensäure, und zuletzt in eine Jodkalium-Stärkelösung; in allen Fällen trat Bläuung ein. Diese Resultate, in Verbindung mit andren Versuchen, wobei die Luft erhitzt und dann das abgeschiedene Jod mit Hyposulfit titrirt wurde, ergaben, dass nur Ozon und kein H_2O_2 gebildet war. (Chem. News **40.** 307—8. 26. [18.*] December 1879. London. Chem. Soc.)

P. Schützenberger hat beobachtet, dass bei der *Verbrennung von Schwefel in trockenem Sauerstoffe* neben schwefliger Säure zugleich Schwefelsäureanhydrid und wahrscheinlich auch Ueberschwefelsäure entsteht. (Bull. Par. [N. S.] **32.** 610. 25. Dec. [28.* Nov.] 1879. Paris, Soc. Chim.)

Edmund W. Davy, *Beobachtungen über Nitrification.* Die Mittheilungen des Vfs. erstrecken sich auf verschiedene Beobachtungen über beschleunigende und hemmende Umstände bei der Salpeterbildung, in denen wesentlich Neues nicht enthalten ist. Vortrag geh. vor der Roy. Irish. Soc. (Chem. N. **40.** 271—72. 5. Dec. 1879.)

James Dewar und **Alex. Scott**, *Neue Bestimmung der Dampfdichte des Kaliums u. Natriums.* Dieselben wurden in Platingefässen ausgeführt, die man zur Verhütung der Diffusion der Ofengase mittels gebrannter Magnesia in Thontiegel packte und, nachdem die Luft durch Stickstoff vollständig verdrängt war, bis zur Verflüchtigung des Metalles erhitzte. Die Resultate wurden für das Molecularvolum 22,34 ccm bei 0° und 760 mm berechnet. Man fand:

für das Kalium	1. Versuchsreihe	Mol.-Gew. im Mittel	= 44,03
" " "	2.	" " "	= 40,65
" " Natrium	1.	" " "	= 26,4
" " "	2.	" " "	= 25,8
" " "	3.	" " "	= 24,9

Hiernach wäre das Mol.-Gewicht beider Metalle nur halb so gross, als man bisher angenommen, und das Atom derselben würde somit dem des Quecksilbers und Cadmiums gleichen. Ein solches Resultat konnte nicht ohne Weiteres angenommen werden, und die Vff. prüften deshalb zur weiteren Aufklärung die Metalle auf einen Gehalt an occludirtem Wasserstoffe. Man fand durch Erhitzen im Sprengel-Vacuum in 1 Vol. Na nur $^1/_3$ Vol. H, was zur Erklärung des obigen Resultates nicht ausreicht. Auch andere Prüfungen (auf flüchtige Platinverbindungen, Gegenwart von occludirtem Sauerstoff) ergaben negative Resultate. Wenn sich keine andere Erklärung findet, so wird man wohl annehmen müssen, dass die K- und Na-Dämpfe bei hoher Temperatur Anomalien zeigen. Zur Feststellung derselben müsste man die Variation der Dampfdichte bei steigender Temperatur bestimmen, was aber bei 1500° sehr schwierig ist. Ein Haupthinderniss für die weitere experimentelle Verfolgung des Gegenstandes liegt in der Verwüstung der Platingefässe, welche der vereinigten Wirkung von K oder Na und H kaum zwei oder drei Mal widerstehen. — Im Anschlusse hieran wurde die Dampfdichte des Jodkaliums in einem eisernen Apparate bestimmt und das Mol.-Gewicht daraus im Mittel = 169,8 berechnet. Diese Zahl entspricht einem durchaus normalen Verhalten des Dampfes. Wenn also auch die Metalle Anomalien zeigen, so scheinen sich dieselben doch nicht auf die Verbindungen zu übertragen. (Chem. News **40.** 293—94. 19. Dec. 1879. Lond. Roy. Soc.)

Karl Heumann, Zur Kenntniss einiger *Ultramarinverbindungen.* Historisches. Analyse des blauen Natriumultramarins. Uebergang des Natriumultramarins in Silberultramarin. Analyse des Silberultramarins. (Lieb. Ann. **199.** 253—81. Novbr. 1879. Zürich. C.-Bl. **77.** 466; **78.** 37; **79.** 227.)

E. Demarçay hat beobachtet, dass *Fällung von Cobalt und Nickel durch Zink* aus ihren ammoniakalischen Lösungen gefällt werden. Wenn beide Metalle in der Lösung enthalten sind, so wird zuerst das Cobalt gefällt und kann auf diese Weise getrennt werden. (Bull. Par. 610. [N. S.] 25. Dec. [28.* Nov.] Paris, Soc. Chim.)

4. Organische Chemie.

E. Demarçay beschreibt eine *neue Reihe von Verbindungen der Tetrinsäure.* Diese Säure, mit Phosphorpentachlorid behandelt, giebt ein saures Chlorid, $C_4H_4Cl_2O$, welches sich an der Luft in Chlorcrotonsäure umsetzt. (Bull. Par. [N. S.] **32.** 610. 25. December [28.* Nov.] 1879. Paris, Soc. Chim.)

Maurice Hanriot, Ueber die *Constitution des Epichlorhydrins.* Für dieses sind zwei Formeln vorgeschlagen worden. Die eine von Reboul stellt den Körper als das Oxyd des Monochlorpropylens dar: $CH_2Cl—\overset{\frown O \frown}{CH—CH_2}$, die zweite von Berthelot fasst ihn als das Monochlorhydrin eines zweiatomigen, nicht gesättigten Glykols auf, $CH_2Cl—C—CH_2.OH$. Letztere trägt den verschiedenen Reactionen des Epichlorhydrins, namentlich der Fixation von Cyanwasserstoff, keine Rechnung. Eine Verification der Formeln war daher von Interesse. Wenn das Epichlorhydrin noch eine Alkoholgruppe enthält, so muss es durch Phosphortrichlorid in Dichlorisoallylen, $CH_2Cl—C—CH_2C$, umgewandelt werden. Ist es dagegen das Oxyd des Monochlorpropylens, so muss PCl_3 ohne Einwirkung darauf sein. Vf. mischte allmälig 92 g Epichlorhydrin und 130 g PCl_3. Bald trat eine lebhafte Reaction ein, so dass man abkühlen musste. Die Flüssigkeit wurde im Vacuum destillirt. Man erhielt einen bei 133—140° und einen bei 220° siedenden Körper (beide bei 10 cm Druck). Der erstere hat nahezu die Formel C_3H_5OCl,PCl_3; der zweite besitzt keine constante Zusammensetzung, jedenfalls weil während der Destillation namentlich über 200° Dissociation eintritt. Jene Verbindung des Epichlorhydrins mit dem Phosphortrichlorid wird durch Wasser sehr langsam in der Kälte, sehr rasch beim Erwärmen in phosphorige Säure und Epichlorhydrin zersetzt. Verf. hoffte durch Einleiten feuchter Luft eine Verbindung von Epichlorhydrin und phosphoriger Säure zu erhalten, aber auch in diesem Falle traten beide Körper isolirt auf, ganz wie Grosheintz angegeben.

Da bei der Einwirkung von PCl_3 auf Epichlorhydrin keine Spur von Isoallylen erhalten werden konnte, so findet dadurch die Reboul'sche Formel eine Bestätigung. (Bull. Par. [N. S.] **32.** 350—52. 15. Dec. 1879. Paris.)

Maurice Hanriot, Ueber *Einwirkung von Natrium auf Epichlorhydrin.* In einer früheren Notiz hat Verf. mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von Natrium auf Epichlorhydrin ein gelber, in allen Reagentien unlöslicher Körper, $C_6H_{10}O_2 + 2NaCl$, entstehe,

den man durch Waschen nicht von seinem NaCl befreien könne. Lässt man die genannten Körper in der Kälte auf einander einwirken, so vollendet sich die Reaction erst nach längerer Zeit. Man erhält eine in kaltem Wasser lösliche Masse, die sich aber beim Erwärmen ausscheidet. Dampft man die Lösung im Vacuum ein, so erhält man zuerst Krystalle von Chlornatrium, dann eine ölige Flüssigkeit, welche man durch Destillation in Aether reinigen kann; dieselbe besitzt einen zuckrigen Geschmack und entspricht der Formel $C_8H_{10}O_2$. Dieser Körper muss das Anhydrid eines vieratomigen Alkohols sein, welchen Verf. durch Hydratation zu erhalten hofft. (Bull. Par. [N. S.] **32.** 552. 15. Dec. 1879.)

Emil Fischer, Ueber *Hydrazinverbindungen*. 2. Abhandl. Ueber *Hydrazine der Fettreihe*. Forts. von **78.** 150. (Lieb. Ann. **199.** 287—325. C.-Bl. **76.** 68 und 211; **79.** 212.)

Aug. Richard, Ueber die *Pyridinbasen*. ANDERSON hat aus dem Dippel'schen Oele eine Reihe von Basen, $C_nH_{2n-5}N$, isolirt. Neuerlich hat man durch Synthese Basen dargestellt, welche die Zusammensetzung der niederen Glieder dieser Reihe, *Pyridin*, *Picolin* und *Collidin* besitzen, allein die Angaben darüber sind noch zu unvollständig, um die Identität unzweifelhaft feststellen zu können. Auf Veranlassung von WÜRTZ hat Vf. deshalb eine Untersuchung dieser Basen und besonders des vierten Gliedes der Reihe, des Collidins, $C_8H_{11}N$, unternommen. Seine Resultate sind in mehreren Punkten abweichend.

Als Ausgangspunkt diente Knochentheer aus der Fabrik von DUNOD und BOUGLEUX in Paris. Es wurden 200 kg davon in Arbeit genommen. Der Theer wurde mit doppelt verdünnter Schwefelsäure durch Dampf erhitzt. Nach dem Abkühlen bildete er eine schwarze, harte, zerbrechliche Masse, welche sich leicht von der sauren Flüssigkeit trennen liess. Letztere, durch Sieden zuvor vom Pyrrol befreit, wurde mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdampf destillirt. Fast die ganze Menge der Basen fand sich in der im Destillate aufschwimmenden Schicht, welche ungefähr 2 kg betrug. Durch eine Reihe fractionirter Destillationen konnte man leicht das Pyridin, Picolin, Lutidin und Collidin isoliren. Ueber 180° muss man die Destillation unter vermindertem Drucke fortsetzen. Die höheren Basen bilden übrigens nur einen kleinen Theil der Gesammtmasse u. konnten deshalb nicht genauer untersucht werden.

Die so erhaltenen Basen sind immer mit etwas Anilin u. dessen Homologen gemischt. Zur Beseitigung derselben benutzte ANDERSON den Umstand, dass die Basen der Pyridinreihe oxydirenden Agentien, welche die aromatischen Amine leicht zerstören, einen grossen Widerstand entgegensetzen. Dieses Mittels hat sich auch der Verf. bedient. Folgende Siedepunkte und Dichten wurden für die drei untersten Basen gefunden:

Pyridin	115°	Siedep.	0,9802	spec. Gew. bei 0°
Picolin	135°	„	0,9660	„ „
Lutin	156,5	„	0,9377	„ „

Die spec. Gewichte nehmen also ab, während die Siedepunkte steigen: dies Resultat steht im Einklange mit ANDERSON's Angaben und widerspricht denen von THENIUS.

Zur Isolirung des Collidins wurde die Fraction 176—180° wiederholt mit gewöhnlicher Salpetersäure behandelt, welche davon immer einen guten Theil zerstört, ohne dass es je gelang, zu einem unangreifbaren Rückstande zu gelangen. Rauchende Salpetersäure verwandelte die Base in ein harziges, durch Stoss explodirendes Product. Auch durch Behandlung mit Salpetersäure und arseniger Säure, oder mit Schwefelsäure und Chromsäure, wurde kein derartiger Rückstand erhalten. Doch ergab das letztere Verfahren verhältnissmässig noch die günstigsten Resultate. Nach vier successiven Behandlungen bildete die rückständige Base eine farblose, an der Luft sich langsam färbende Masse, zwischen 179—180° siedend. Dichte 0,9291 bei 0°. Diese Base steht, wie die Analyse ergab, dem Lutidin nahe. Um zum Collidin zu gelangen, wurde eine Reinigung durch Bildung des Chloroplatinates versucht, welches nach ANDERSON in Prismen krystallisirt; aber auch dies gelang nicht, denn das Chlorhydrat lieferte mit Platinchlorid einen zähen unkrystallisirbaren gelbbraunen Niederschlag, der in Wasser und Säuren unlöslich ist und aus dem sich die Base nicht wieder regeneriren liess. Hieraus lässt sich wohl schliessen, dass Vf. nicht das Lutidin, wie es ANDERSON beschreibt, sondern jedenfalls ein anderes Product unter den Händen hatte.

Auf WÜRTZ's Rath verglich Verf. dieses neue Collidin einerseits mit dem Aldehydin von BAEYER, andererseits mit der von WÜRTZ bei der Destillation von Aldolammoniak erhaltenen, und endlich mit derjenigen Base $C_8H_{11}N$, welche GREVILLE WILLIAMS aus den Producten der Destillation des Cinchonins mit Kali erhielt. Das Aldehydin, nach den Angaben BAEYER's bereitet, stellt wie die Williams'sche Base eine farblose, bei 179° siedende Flüssigkeit dar; aber das Chloroplatinat, welches identisch mit dem der Base aus Aldolammoniak ist, weicht erheblich von dem der Williams'schen Base ab u. besitzt eine beträchtlich grössere Löslichkeit. Auch in der Zusammensetzung finden Abweichungen statt. Kurz, das Collidin, welches Vf. aus dem Dippel'schen Oele isolirt hat, unterscheidet sich von allen jenen Collidinen. Die in dem Oele vorherrschenden Basen sind Pyridin u.

Lutidin; ihre Menge steigt bis 40 p. c. des rohen Basengemenges; das Pyridin ist in geringerer Menge darin enthalten, ebenso das Collidin. — Schliesslich bemerkt Vf., dass er aus dem Oele auch etwas Aethylalkohol isolirt hat. (Bull. Par. [N. S.] **32**. 486—89. 5. Dec. 1879. Paris.)

Horace T Brown und **John Heron**, *Beiträge zur Geschichte der Stärke und der Verwandlungen derselben.* (Lieb. Ann. **199**. 165—253. Nov. 1879. Burton on Trent.)

C. Friedel und **Balsohn**, Ueber *behutsame Oxydation des Aethylbenzols.* Die Oxydationsversuche mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zeigen, dass die oxydirende Wirkung sich zuerst auf die mit dem Benzolkerne verbundenen Radicale erstreckt, wobei sich aromatische Säuren bilden, in denen jedes dieser Radicale nur durch ein Atom C, verwandelt in CO_2H, vertreten ist. So geben Toluol, Aethylbenzol, Amylbenzol etc. in gleicher Weise Benzoësäure. Fittig hat dies zuerst für das Aethylbenzol gezeigt, und seitdem ist diese Reaction zur Bestimmung der Constitution der aromatischen Kohlenwasserstoffe benutzt worden. Popoff und Zincke haben andererseits gezeigt, dass die Seitenkette, wenn sie aus mehreren Kohlenstoffatomen gebildet ist, nach ihrer Lostrennung vom Benzolkerne und der hierdurch erfolgten Abgabe von 1 At. C selbstständig oxydirt wird und eine fette Säure giebt. Die Oxydation des Restes der Seitenkette scheint an der dem abgetrennten Kohlenstoffatome zunächst gelegenen Stelle zu beginnen. Dies ergiebt sich aus den Versuchen von Popoff und Zincke, sowie anderen von Kekulé, insofern es Letzterem nie gelungen ist, Aethylbenzol in einen Aldehyd, $C_6H_5.CH_2.CHO$, zu verwandeln, sondern immer nur Benzoësäure erhielt, auf welchem Wege er auch die Oxydation vornehmen mochte.

Vff. glaubten hieraus, sowie aus der Oxydation des Diphenylmethans, welches, wie man weiss, Benzophenon giebt, schliessen zu dürfen, dass das Aethylbenzol bei behutsamer Oxydation nicht einen Aldehyd, sondern ein Keton, nämlich Methyl-Benzoyl, geben müsse. Dies würde der Fall sein, wenn man annimmt, dass von beiden Gruppen CH_2 und CH_3, welche direct oder indirect mit dem Benzolkerne verbunden sind, die erstere am leichtesten oxydabel ist. Wenn dem so wäre, würden sich leicht die von Popoff und Zincke erhaltenen Resultate erklären lassen und sich ungezwungen den von Popoff bei der Oxydation der Ketone gewonnenen anschliessen.

Die Vff. haben Aethylbenzol in Eisessig gelöst und mit einem Gemenge von Chromsäure und Eisessig versetzt. Die Menge der angewendeten Chromsäure war zur vollständigen Oxydation des Kohlenwasserstoffes unzureichend. Die Reaction beginnt in der Kälte und setzt sich unter Wärmeentwickelung fort, wobei Kohlensäure entweicht. Durch Abkühlung wird sie gemässigt. Nach 10 bis 15 Minuten hat sie ihr Ende erreicht. Man giesst das Ganze in Wasser, decantirt die ölige aufschwimmende Schicht, welche zum grössten Theile aus unangegriffenem Aethylbenzol besteht, und destillirt sie. Nachdem das Aethylbenzol übergegangen ist, bleiben einige Tropfen eines öligen Productes zurück, welches bei höherer Temperatur siedet und wie Methylbenzoyl riecht. Dasselbe konnte besonders durch seine Eigenschaft, bei 0° überschmolzen zu bleiben, obwohl sein Schmelzpunkt bei 15° liegt, charakterisirt werden; auch die Analyse stimmte mit der Formel des Ketons. Hieraus glauben die Vff. schliessen zu dürfen, dass bei der Oxydation der aromatischen Kohlenwasserstoffe, wenigstens derjenigen, bei denen mit dem Benzolkerne direct eine Gruppe CH_2 verbunden ist, zu allererst ein Keton entsteht, welches sich dann bei weiterem Angriffe seinerseits in bekannter Weise weiter spaltet (obiges in Benzoë- u. Ameisen- oder Kohlensäure). Wenn statt $(CH_2)''$ eine Gruppe $(CH)'''$ mit dem Kerne direct verbunden und durch zwei andere Kohlenstoffatome gesättigt ist, so kann bei der Oxydation nicht mehr ein Keton entstehen, sondern ohne Zweifel, wie beim Triphenylmethan, ein tertiärer Alkohol, durch einfache Fixation von Sauerstoff ohne Elimination von H. (Bull. Par. [N. S.] **32**. 615—17. 25. Dec. Paris.)

M. Balsohn, *Synthese des Aethylbenzols aus Aether und Benzol.* In einer vor Kurzem veröffentlichten Arbeit (**79**. 523) hat Vf. gezeigt, dass bei Gegenwart von Al_2Cl_6 Aethylen sich direct mit Benzol zu Aethylbenzol, Diäthylbenzol und Triäthylbenzol verbindet. Dies veranlasste den Vf. zu folgendem Versuche: 1 Thl. Aether, 2 Thle. Chlorzink und 4 Thle. Benzol wurden 12 Stunden lang auf 180° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entwichen reichliche Mengen von Aethylen. Der Inhalt der Röhren wurde mit Wasser behandelt u. die sich dabei abscheidende ölige Schicht destillirt. Man erhielt ein wenig Aether, eine ziemliche Menge Benzol und eine bei 136° siedende Flüssigkeit, die wie Aethylbenzol roch und deren Identität mit letzterem leicht durch Umwandlung in ein bei 69° schmelzendes Dibromid dargethan werden konnte. Endlich blieb noch eine kleine Menge von Kohlenwasserstoffen, die bei höherer Temperatur siedeten und ohne Zweifel aus Di- und Triäthylbenzol bestanden; auch ein noch nicht näher bestimmter krystallinischer Körper wurde erhalten. (Bull. Par. [N. S.] **32**. 617—18. 25. Dec. 1879.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Miquel, Ueber das *Ferment der Abfallwässer.* (**79.** 524.) Dasselbe kann folgendermassen isolirt werden. Man schliesst die Wässer in Röhren ein und erhitzt sie bis 108°. Hierbei widersteht allein das betr. Ferment, welches Harnstoff leicht in kohlensaures Ammoniak verwandelt. Vf. beschreibt hiernach einen Bacillus, welcher Eiweisskörper rasch in Schwefelwasserstoffgährung versetzt. (Bull. Par. [N. S.] **32.** 481. 5. Dec. [18.* Jul.] 1879. Paris, Soc. Chim.)

H. Senator, Ueber das *Vorkommen von Producten der Darmfäulniss bei Neugeborenen.* Nachdem durch die Untersuchungen von Kühne, Jaffe, Nencki, Salkowski, Baumann, Brieger u. A. die Fäulniss der Eiweisskörper im Darme als ein normaler Vorgang bei der Verdauung nachgewiesen ist und man die Ursachen dieser Fäulniss allgemein in Fermenten, die von aussen her mit der Nahrung oder sonst wie in den Darm gelangt sind, erblickt, erschien es von Interesse, die bekannten Fäulnissproducte Indol, Phenol, Kresol (Skatol) und insbesondere die aus ihnen hervorgehenden Harnbestandtheile auch bei neugeborenen lebenden Kindern, bei denen von aussen noch keinerlei Zufuhr in den Darm stattgefunden hat, aufzusuchen. Vf. hat deshalb Harn, Meconium und Fruchtwasser in dem gedachten Sinne untersucht und dadurch als ständigen Befund nur gepaarte Schwefelsäuren im Harne und demnächst im Fruchtwasser nachweisen können. Da es dem Darme des Foetus nun zwar nicht an zersetzungsfähigen Eiweissstoffen, wohl aber an organisirten Fermenten fehlt, so sieht sich Vf. auf die Annahme beschränkt, dass die gepaarte Aetherschwefelsäure aus dem Blute der Mutter stamme. (Z. für physiol. Chem. **4.** 1—8. Januar 1880. [26. Oct. 1879.] Berlin, Physiol. Inst.)

C. Gaehtgens, Ueber *Ammoniakausscheidung* aus dem Thierkörper nach Einführung von Säuren. (Z. f. physiol. Chem. **4.** 36—54. Jan. 1880. [25. Oct. 1879.])

E. Salkowski, *Zur Theorie der Harnstoffbildung: Das Verhalten des Glykokolls etc. im Organismus.* (Z. f. physiol. Chem. **4.** 54—86. Jan. 1880. [2. Dec. 1879.] Berlin, Path. Inst.)

J. Rossbach und **B. v. Anrep,** Neue Studien über den *physiologischen Antagonismus der Gifte.* (Pflüger's Arch. **21.** 1—37. 29. Dec. 1879. Würzburg.)

B. von Anrep, Ueber *die physiologische Wirkung des Cocains.* (Pflüger's Arch. **21.** 38—78. 29. Dec. 1879. Würzburg.)

C. Bernbeck, *Alumen ustum.* Verff. hat gelegentlich der Apothekenrevisionen das *Alumen ustum* vielfach in sehr mangelhafter Beschaffenheit angetroffen und findet darin den Grund, dass dieses altbewährte Mittel von den Aerzten nur wenig noch beachtet wird. Soll *Alumen ustum* wirksam sein, so darf es vor allen Dingen kein Wasser mehr enthalten, es muss sorgfältig geglüht sein und muss in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Das beste Kriterium für ein gutes Präparat ist, dass es auf die Zunge gebracht, fast geschmacklos ist und dass es sich erst in 12—24 Stunden in Wasser löst. Mangelhaftes von Droguisten bezogenes *Alumen ustum* muss nochmals geglüht werden, was einfach und ohne viele Kosten durch Auflegen auf porcellanenen Teller und Verbringen in einen zum Brodbacken geheizten Backofen auf die Dauer einer halben bis ganzen Stunde geschieht. Verf. macht noch darauf aufmerksam, dass im Handel gebrannter Alaun vorkommt, der aus Ammoniakalaun hergestellt wurde, also lediglich aus schwefelsaurer Thonerde besteht und deshalb ganz unbrauchbar ist. (Ph. C.-H. [N. F.] **1.** 30. **22.** Januar Germersheim.)

8. Technische Chemie.

Hugo Hartmann, *Reiseskizzen aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika.* Forts. Das Vorland zu den und die eigentlichen Staked Plains (Llanos Estacados) (B.-H.-Z. **39.** 14—15. 9. Jan.)

Richard Brown, *Neutralisirung von Phosphor im Stahl.* Durch Zusatz von $^1/_2$ p. c. doppelt chromsaurem Kali werden bis $^3/_4$ p. c. P. neutralisirt; ist viel Kohlenstoff vorhanden, so muss derselbe zuvor bis auf 0,2 p. c. entfernt werden. (Iron, **14.** B.-H.-Z. **39.** 18. 16. Jan.)

I. Massenez, Verfahren beim *Bessemern nach dem Thomas-Gilchrist-Process zu Hörde.* Stark gebrannter Kalk mit wenig Gruskohle wird in den Converter gebracht, durch schwaches Blasen bis zur hellen Rothgluth erhitzt, das flüssige Roheisen (z. B. weisses mit weniger als $^1/_2$ p. c. Si, $2^1/_2$ C und mit über 2 p. c. P.) eingeführt und geblasen. Der Process verläuft wesentlich anders als bei dem sonst angewandten Si- und C-reichen Roheisen. Die Periode der Siliciumverbrennung wird auf ein Minimum reducirt und das volle Spectrum kommt bald zum Vorschein. Selbst bei weissem Roheisen gehen die Chargen heiss und werfen nicht mehr aus, als gewöhnliche Bessemerchargen. Bis zum Verschwinden der Kohlenstofflinien verbrennt fast alles Silicium und der grösste Theil des Kohlenstoffs, dagegen wird in dieser Periode nur ein Theil des Phosphors verbrannt, und es würde ein phosphorreiches, unbrauchbares Product erfolgen, wenn man kurz nach dem Verschwinden

der Linien, wie beim gewöhnlichen Bessemerprocess, denselben beenden wollte. Es beginnt jetzt der eigentliche Entphosphorungsprocess durch das sog. Nachblasen der Charge, dessen Dauer abhängig ist von der Grösse des Phosphorgehaltes und zwischen 100 Sec. und 4 Min. betrug. Während die Dauer bis zur Beendigung des gewöhnlichen Bessemerns mit siliciumreichem Roheisen je nach dessen Silicium- und Kohlenstoffgehalt 8 bis 15 Min. beträgt, so dauert derselbe in Hörde bis zum Verschwinden der Kohlenstofflinien 8—11 Min. Beim Nachblasen werden gewöhnlich zwei Metallproben genommen, unterm Hammer ausgeschmiedet, gebrochen und aus dem Gefüge auf den Grad der Entphosphorung geschlossen. Zum fertig geblasenen Metall setzt man in gewöhnlicher Weise die erforderliche Menge Spiegeleisen oder Ferromangan zu. Gesammtdauer einer Charge incl. Probenehmen und Giessen nicht über 30 Minuten. Mit einer Converterausfütterung sind schon über 100 Chargen gemacht, während die Böden nicht über 17 Chargen aushalten. Man arbeitet mit niedrigerem Abbrande, als beim gewöhnlichen Bessemerprocess, mit nur 10—11 p. c., die Entphosphorung gelingt sicher. Die Kosten des Processes werden sich beim regelmässigen Betriebe nicht höher stellen, als beim alten Bessemerprocess (Glückauf; B.- und H.-Z. **39**. 12—14, 21—22. 9. und 16. Januar.)

I. Binon und A. Grandfils, Ueber *Verbesserung der Zinkhüttenprocesse* (Etudes sur l'amelior. des proc. de fabr. de Zinc, Liège, 1878; Auszug in B.- und H.-Z. **39**. 10—12. 9. Januar).

M. Schaffner, Zur *Extraction der kupferhaltigen Pyritabbrände*. Bei der Darstellung der Schwefelsäure kommen vielfach kupferhaltige Schwefelkiese in Anwendung, und nachdem der Schwefelgehalt derselben in entsprechenden Oefen abgeröstet und zur Schwefelsäurefabrication gedient, werden die Rückstände (Abbrände) einer chlorürenden Röstung mit Kochsalz unterworfen. Das Röstgut wird sodann mit schwach angesäuertem Wasser ausgelaugt, das Kupfer aus der Lauge mit metallischem Eisen gefällt und der nun verbleibende Rückstand giebt je nach der Qualität der verwendeten Pyrite ein mehr oder weniger werthvolles Eisenerz. Sind aber die kupferhaltigen Pyrite gleichzeitig bleihaltig, was sehr häufig der Fall ist, so bleibt der grösste Theil des Bleies als schwefelsaures Bleioxyd im Eisenerze und beeinträchtigt dessen Werth.

Dieser Gehalt an schwefelsaurem Bleioxyd lässt sich sehr einfach entfernen neben gleichzeitiger Gewinnung des Bleies, wenn man auf folgende Weise verfährt: Nachdem die Auslaugung des Kupfers beendigt ist und somit auch die löslichen schwefelsauren Salze entfernt sind, giebt man auf die Auslaugerückstände eine Chlorcalciumlösung, welche auf ca. 40° vorgewärmt ist und eine Concentration von 6—8° BÉ. besitzt, und säuert dieselbe mit Salzsäure an. Das schwefelsaure Bleioxyd setzt sich unter diesen Bedingungen sofort in Chlorblei um, welches mit dem gebildeten Gyps in der sauren Flüssigkeit gelöst bleibt. Man lässt die Lauge ab und über metallisches Eisen fliessen, wodurch das Blei metallisch gefällt wird. Nach dem Auswaschen ist sodann das Eisenerz vollständig frei von schwefelsaurem Bleioxyd. Durch die Behandlung mit Chlorcalcium werden auch die letzten Spuren von Kupfer aus dem Eisenerze entfernt, da das schwerlösliche Kupferchlorür, welches sich der eigentlichen Kupferauslaugerei entzogen haben sollle, in Chlorcalcium leicht löslich ist und gleichzeitig mit dem Blei entfernt wird. Ebenso gilt dies von den letzten Resten von Chlorsilber (bei silberhaltigen Pyriten), da Chlorsilber in Chlorcalcium sehr leicht löslich ist. Beide Metalle werden dann gleichzeitig mit dem Blei gefällt.

Um Irrthümern bei der Nachweisung des Bleies vorzubeugen, führt Vf. noch an, dass aus einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung von Chlorblei in Chlorcalcium das Blei mit Schwefelwasserstoff kaum nachzuweisen ist. (B.- und H.-Z. **39**. 1. 2. Jan. Aussig).

A. Franz, Das *Gold im Alterthume*. I. Aufsuchung des Goldes. Staats-Verpachtungs-System. (B.- u. H.-Ztg. **39**. 5—7. 2. Jan. Halberstadt.)

O. Knauer, *Bildung brennbarer Gase in Diffuseuren*. Wie Vf. berichtet, ist diese Erscheinung im Winter 1878—79 besonders heftig aufgetreten. In einer Fabrik wurde ein Arbeiter, welcher mit der Lampe einem geöffneten Diffuseur zu nahe kam, in Folge der entstandenen Explosion bis zur Decke der Fabrik geschleudert, worauf er zwischen den Diffuseuren niederfiel und seinen Tod fand. Bei Anwendung von kaltem Wasser zeigte sich kein brennbares Gas, welches aber sofort auftrat, wenn das Wasser 70° warm war. Dehn hatte solche Explosion in der laufenden Campagne zum ersten Mal gehabt, wodurch ein Arbeiter sehr stark verbrannt ist. Die Explosion trat nicht ein, als der Diffuseur geöffnet war, sondern erst dann, als der Arbeiter anfing, an den Schnitzeln zu arbeiten. Vorher wurden die Apparate mit der gewöhnlichen Oellampe abgeleuchtet, um zu sehen, ob der Kohlensäuregehalt der Luft nicht derart war, um für den Arbeiter Schaden zu befürchten. Die Diffuseure waren auch längere Zeit geöffnet, und erst als der Arbeiter anfing, die Schnitzeln aufzuschaufeln, erfolgte die Explosion. Das Wasser kann nicht die Ursache sein, denn es ist so rein, wie es nur irgendwo zur Diffusion verwendet werden kann und nur 10° warm. Von einer in den Schnitzeln vor sich gehenden Gährung scheint hier (abweichend von dem in der folgenden Notiz von Millot und Maquenne berichteten Falle) keine Rede sein zu können. Wahrscheinlich hängt diese Gasentwickelung mit der

Verarbeitung nicht völlig reifer Rüben zusammen; völlig aufgeklärt wird die Ursache derselben aber wohl erst durch sorgfältige Analyse der betreffenden Gase. (Z. d. Ver. f. Rüb.-Z.-Fabr. **16.** 71 fgde.; Polyt. Journ. **234.** 380—81. Dec. 1879).

A. Millot und Maquenne, Ueber *Gährung des aus den Rüben durch Diffuseure gewonnenen Saftes.* Schon Fischmann hat in der Zuckerfabrik zu Groningen constatirt, dass hierdurch Verlust von Zucker, bis 1 p. c., eintreten kann. Vff. haben den Vorgang in der Fabrik von Chaveney studirt, wobei sich in den Diffuseuren eine Ansammlung brennbaren Gases zeigte. Als man ein solches Gefäss unvollkommen leerte, fand man im Innern ein explosives Gemenge, welches beim Entzünden eine ziemlich heftige Detonation veranlasste, ähnlich wie ein Wasserstoff-Luftgemenge. Der Zuckersaft war stark sauer und röthete Lackmus. Letzterer wurde mit Schwefelsäure versetzt und destillirt. Das Destillat war stark sauer, besonders am Ende der Operation. Es wurde mit Barytwasser gesättigt, bei niedriger Temperatur eingedampft, das rückständige Barytsalz durch Schwefelsäure zersetzt und destillirt. Hierbei wurden Essig- und Buttersäure und eine geringe Menge Butteräther erhalten. Es ist sehr wahrscheinlich, dass bei 50—60°, wobei die Diffusion stattfindet, eine Essiggährung eintritt, bei welcher sich soviel Essigsäure bildet, als dem Sauerstoffgehalte des Diffusionsgefässes entspricht; nach dem Verbrauche desselben steht diese Gährung still und es tritt Buttersäuregährung ein, welche von CO_2- und H-Entwickelung begleitet ist. Wahrscheinlich bildet sich auch etwas Alkohol, weil durch Destillation mit Schwefelsäure Buttersäureäther erhalten wurde. Der Wasserstoff wäre demnach das Product der Buttersäuregährung; allein die Essigsäure kann auch bei der Diffusionstemperatur auf das Eisenblech der Gefässe wirken und Wasserstoff entwickeln. (Bull. Par. [N. S.] **32.** 611—13. 25. Dec. 1879.)

Paul Müller, Ueber *Kunstwein.* Vf. empfiehlt mikroskopische Untersuchung desselben. Die Fermente, welche man im natürlichen Weine findet, sind Saccharomyces ellipsoides, apiculatus, pastorianus, seltener exiguus und Reesii. Wenn der Wein mit Glykose oder mit trockenen Beeren fabricirt ist, die man durch Bierhefe in Gährung versetzt, findet man leicht Zellen von Saccheromyces cerevisiae, welche im natürlichen Weine nicht vorkommen. (Bull. Par. [N. S.] **32.** 610. 25. Dec. [28. Nov.] Paris, Soc. Chim.]

Ed. Mategczek, Chemische Untersuchung von *Cichorienkaffee.* Auf Veranlassung des böhmischen Landesculturrathes untersuchte Vf. sieben Handelssorten Cichorienkaffee, deren Zusammensetzung er nun mittheilt. (Listy chem. **4.** 33. Novbr. 79.)

R. v. Höhnel, Ueber *den Bau und die Abstammung der Tillandsia-Faser* (Polyt. Journ. **234.** 407—10. Wien, Techn. Hochschule.)

Kleine Mittheilungen.

Herstellung von Brenzcatechin aus Catechu, v. J. Löwe. Um aus Catechu durch trockene Destillation Brenzcatechin darzustellen, muss man dasselbe zunächst bei langsam bis 165° steigender Temperatur austrocknen, dann pulvern und in eine Retorte bringen, deren Wandungen vollständig von dem Feuer getroffen werden. Man schüttelt das erhaltene Destillat mit einer gesättigten Kochsalzlösung mehrere Male aus, zieht diese Lösungen mit Aether aus, destillirt den Aether ab, löst den Rückstand in wenig Wasser und lässt abkühlen. Die erstarrte Masse wird zwischen Fliesspapier ausgepresst und dadurch schon fast weiss und krystallinisch, kann aber durch Sublimation noch weiter gereinigt werden. Die so erhaltene Oxyphensäure oder das Brenzcatechin entspricht der Formel $C_6H_6O_2$. (Jahrb. d. phys. V. z. Frankf. 1879. 55.)

Annähernder Werth der gesammten Theerfarbenproduction, nach Caro. Nach einer Schätzung Caro's wurden in Deutschland i. J. 1878 für 40 Millionen Mark Theerfarben fabricirt, von welchen $^4/_5$ in das Ausland ausgeführt wurden. England erzeugte für 9 Millionen, Frankreich und die Schweiz je für 7 Millionen und alle zusammen lieferten für 63 Millionen Mark Theerfarben.

In England sind nach W. H. Perkin 6 Theerfarbenfabriken, in Deutschland 17, in Frankreich ungefähr 5 und in der Schweiz 4. Anilinölfabriken bestehen in Frankreich und in Deutschland je 3 von grossartiger Ausdehnung und Leistungsfähigkeit. (Polyt. J. **234.** 256. Anf. Nov.)

Analysen von Zuckerrohr und Producten daraus. Aus der Zuckerfabrik Aska (Ganjam, Madras), der einzigen mit Diffusion arbeitenden Fabrik in Britisch-Ostindien, sind die folgenden Ergebnisse der Analysen von Zuckerrohr, Zucker, Megasse etc. veröffentlicht worden. Zunächst Analysen von Zuckerrohr, ausgeführt in der ersten Hälfte des März mit reifem Rohre u. Durchschnittsproben von ganzen Rohrbündeln von 100—120 Pfd.

	Ein Bündel von guter mittlerer Beschaffenheit			Ein Bündel ausgesuchten Rohres			Ein Bündel durch Nässe beschädigten Rohres
	61 cm an der Spitze	61 cm in der Mitte	61 cm an d. Wurzel	61 cm an d. Spitze	61 cm weiter	Letzte 91 cm	61 cm an der Spitze
Eigentliche Megasse	7,63	8,47	8,3	7,58	8,65	8,29	8,47
Saft:							
Zucker	10,63	13,31	13,37	9,49	13,64	13,85	10,41
Glykose	2,64	1,51	1,54	2,43	0,736	0,71	5,20
Asche	0,307	0,259	0,233	0,545	0,363	0,349	0,352
Wasser	78,334	75,612	76,122	79,484	75,628	75,945	75,152
Unbekanntes	0,459	0,839	0,455	0,471	0,983	0,856	0,416
	100	100	100	100	100	100	100
Ausgepresster Saft:							
Zucker	11,51	14,55	14,58	10,27	14,93	15,11	11,38
Glykose	2,86	1,65	1,68	2,63	0,806	0,775	5,68
Asche	0,333	0,283	0,255	0,59	0,398	0,381	0,385
Unbekanntes	0,497	0,917	0,485	0,51	1,076	0,934	0,455

Der Rückstand von der Diffusionsarbeit, die sogen. Megasse, hatte folgende Zusammensetzung:

	Frisch aus dem Diffusionscylinder		Getrocknet, fertig zum Verbrauche als Brennstoff	
Unorganisches . . .	0,33	Eigentliche Megasse 11,5	2,33	
Faser und Zellstoff . . .	11,17		77,14	Verbrennliches 82,214
Zucker	0,413		2,85	
Glykose	0,076		0,526	
Gummi, Eiweiss . . .	0,245		1,698	
Asche	0,066		0,456	
Wasser	87,700		15,000	

Der mittels Diffusion, aber ohne Filtration erhaltene Zucker, welcher in Paris im Jahre 1878 ausgestellt war, bestand aus:

	Füllmasse	Rohzucker, durch Ausschleudern erhalten	Rohzucker, durch Schleudern u. Decken mit 3,3 l Wasser auf 100 k erhalten	
			a	b
Zucker	76,0	95,5	99,5	99,6
Glykose	12,74	2,65	0,23	0,24
Asche	1,507	0,306	0,103	0,036
Wasser	5,110	1,000	0,150	0,100
Unbekanntes . . .	4,643	0,544	0,017	0,024
	100	100	100	100

(Z. des Ver. f. Rüb.-Z.-Ind. **16.** 824—28. Aug.; Pol. J. **234.** 252—53. Anf. Nov. 1879.)

Moderne Lichtpausverfahren von David Townsend. Für die Reproduction von Zeichnungen mittels des Lichtpausverfahrens hat man Jahrelang ausschliesslich Silbersalze resp. Papiere angewendet. Neuerdings sind aber auch lichtempfindliche Eisensalze mit Erfolg versucht worden, obgleich deren Empfindlichkeit nur $^1/_5$ von der der Silbersalze ist, so dass sie sich an trüben Wintertagen weniger empfehlen. Die gebräuchlichsten Eisenverbindungen sind gewisse Doppelsalze, wie citronensaures Eisenammoniak, oxalsaures Eisenkalium, weinsteinsaures Eisenammonium und die einfachen Salze, oxalsaures Eisenoxyd und Eisenchlorid. In jedem Falle muss das Eisen im Zustande des Eisenoxyds oder seiner Homologen sein, sonst tritt keine Reduction ein und folglich auch keine Bildentwickelung. Die Bilder sind direct nur schwach sichtbar und müssen mit Blutlaugensalz entwickelt werden. Dadurch erscheinen sie in dunkelblauer Farbe.

Wir haben zwei Verfahren als typisch zu betrachten:

I. *Pellet's Verfahren.* Dieses ist vor Kurzem von PELLOET in Paris erfunden und giebt ein blaues Bild auf weissem Grunde. Das Papier muss sehr gut sein, sonst dringt das Eisenchlorid, womit es sensibilisirt wird, durch und durch und giebt beim Entwickeln auf der Rückseite hässliche Flecke. Ist das Papier nicht genügend satinirt, so setzt man dem Sensibilisationsbade flüssigen Gummi oder Gelatine zu. Die besten Resultate erreichte Vf. mit photographischem Albuminpapier. Das Papier wird in eine für die Zeichnung passende Grösse geschnitten, und dann mittels des folgenden Bades sensibilisirt: Eisenchlorid 10 Thle., Wasser 100 Thle., Citronen- und Weinsteinsäure 5 Thle. Das Sensibilisiren muss im Halbdunkeln geschehen, sowie auch die Lösung selbst vor Licht zu schützen ist. Man lässt das Papier auf diesem Bade 30 Secunden schwimmen, nimmt es vorsichtig ab und hängt es an einem warmen Orte zum Trocknen auf. Es kann dann sofort gebraucht werden, hält sich aber auch längere Zeit unverändert, wenn es im Dunkeln aufbewahrt wird. Die zu copirende Zeichnung muss sich auf Pauspapier oder Pausleinwand befinden. Sie wird auf das Papier gelegt und dann im Copirrahmen dem Lichte exponirt. Die Exposition dauert im directen Sonnenlichte zwanzig bis vierzig Secunden, bei bedecktem Himmel fünfzehn bis zwanzig Minuten. Natürlich hängt man hierbei ganz von der Stärke des Lichtes ab und muss die richtige Zeit durch Versuche herausfinden. Das Eisenchlorid wird durch das Licht zu Eisenchlorür reducirt, ausgenommen da, wo es durch die dunklen Linien der Zeichnung geschützt ist. Nach der Explosition öffnet man den Copirrahmen im Dunkeln, wo man dann ein schwaches Bild auf einem tieforangegelben Grunde vor sich hat. Jetzt bringt man das Papier in folgendes Entwickelungsbad: gelbes Blutlaugensalz 24 Thle., Wasser 100 Thle. Lässt man das Bild lange genug darin, so erscheint dasselbe positiv blau auf weissem oder bläulichem Grunde. Die durch die Zeichnung geschützten Linien, welche sich noch im Oxydzustand befinden werden als Preussisch Blau niedergeschlagen, während die ungeschützten Theile, die zu Oxydul reducirt sind, einen weissen Niederschlag bilden, welcher den Sauerstoff der Luft absorbirt und bald blau wird, wenn man ihn nicht entfernt. War die Exposition zu kurz, so wird nicht alles Eisenchlorid reducirt und auf dem Grunde erscheinen blaue Flecke; war sie hingegen zu lang, so ist das Bild schwach und erfordert eine ausserordentlich lange Entwickelung. Ist das Bild gehörig entwickelt, so wird es herausgenommen und in einer reichlichen Quantität Wasser gewaschen, um den weissen Niederschlag zu entfernen. Dann legt man es einige Secunden lang in folgendes Bad: Chlorwasserstoffsäure 1 Thl., Wasser 10 Thle. Hierdurch wird das Bild tiefer und der Grund weisser. Nachdem man einige Zeit gewaschen hat, trocknet man das Bild, welches nun fertig ist. Zu Massenproductionen eignet sich dies Verfahren wenig, da es viel Sorgfalt und Sauberkeit erfordert und nur in gut geübter Hand zufriedenstellende Resultate giebt. Besser ist folgendes: Man legt das Bild nach der Exposition in folgendes Bad: rothes Blutlaugensalz 25 Thle., Wasser 100 Thle. Es entsteht ein negatives Bild, weiss auf blauem Grunde, indem die ungeschützten Theile, welche zu Oxydul (oder Chlorür) reducirt sind, zu TURNBULL's Blau niedergeschlagen werden, während die geschützten Linien unverändert bleiben. Wenn man nun durch Waschen mit Wasser das Eisenchlorid entfernt, so hat man weisse Linien auf blauem Grunde, den man durch das Säurebad noch verstärken kann. Sir JOHN HERSCHEL, welcher dieses Verfahren erfand, nannte es Cyanotyp. Er entwickelte auch mittels einer verdünnten neutralen Lösung von Goldchlorid, wodurch er ein purpurnes Bild erhielt, welches er Chrysotyp nannte.

II. *Das Blau-Verfahren.* Dieses Verfahren wird sehr häufig in Amerika von den Zeichnern zum Copiren angewandt. Das Bild erscheint weiss auf blauem Grunde. Das Papier ist fertig präparirt käuflich zu haben, doch kann man es sich billiger und in derselben Güte selbst bereiten. Fast jedes schwere, gut satinirte Papier ist verwendbar und es ist anzurathen, eine recht gute Qualität zu verwenden, da dies die Hauptausgabe ist.

Folgendes ist das Sensibilisationsbad: A. Citronensaures Eisen-Ammoniak 1 Thl., Reines Wasser 4 Thle. B. Rothes Blutlaugensalz 1 Thl., Wasser 6 Thle. Beide Lösungen werden separat bereitet und zwar bei gewöhnlicher Temperatur. Ist Alles vollständig gelöst, so mischt man Beides zusammen und bewahrt es in einer gelben Flasche auf oder schützt es sorgfältig vor Licht, da sonst ein blauer Niederschlag entsteht. Ist das Papier nicht genügend geleimt, so setzt man Gummi oder Gelatine zu, um das Eindringen der Flüssigkeiten zu verhüten. Die Sensibilisation geschieht folgendermassen bei Ausschluss des actinischen Lichtes: Das in erforderlicher Grösse geschnittene Papier wird auf ein reines Stück Carton aufgestiftet; etwas von der Lösung wird in ein Gefäss gegossen und dann das Papier damit mittelst eines drei Zoll breiten Kameelhaarpinsels bestrichen, wobei man, ohne etwas von der Flüssigkeit von dem Papier zu entfernen, so lange immer in einer Richtung streicht, bis keine Linien oder Streifen mehr erscheinen. Manche nehmen einen Schwamm, doch dann wird der Ueberzug nicht so gleichmässig und die Schönheit des Bildes leidet darunter. Man kann auf diese Weise mit wenig Flüssigkeit eine grosse Fläche überstreichen. Der Pinsel muss nach dem Gebrauche sorgfältig gereinigt werden. Das Papier wird vom Carton losgemacht, zum Trocknen aufgehängt und hält sich dann im Dunkeln. Ist es richtig präparirt, so ist seine Farbe messinggelb. Die Exposition geschieht wie beim vorigen Verfahren im Copirrahmen und dauert im Sonnenlicht sechs bis zehn Minuten, im zerstreuten Lichte eine bis zwei Stunden. Wo das Doppelsalz vom Lichte getroffen wird, da wird es zu Oxydul reducirt und zersetzt sich sofort mit dem gegenwärtigen rothen Blutlaugensalz zu TURNBULL's Blau, während die geschützten Stellen

unverändert bleiben. Die Exposition muss so lange fortgesetzt werden, bis man beim Oeffnen des Copirrahmens sieht, dass die weissen Linien meistens verschwunden sind und der Grund graugrün geworden ist. In Ermangelung eines Copirrahmens kann man auch das empfindliche Papier mit der Originalzeichnung darüber auf ein ebenes, mit Flanell überzogenes Brett legen und eine schwere Spiegelscheibe darüber decken; doch ist dies natürlich nur ein Nothbehelf. Nach der Exposition legt man sofort den Abdruck in ein Gefäss mit fliessendem Wasser, worauf die Linien weiss werden, falls die Exposition nicht zu lange war, oder das Original nicht fest genug aufgelegen hat. Der Grund wird dunkelblau. Nach gehörigem Waschen kann man das Bild noch verstärken, indem man es in folgendes Bad legt: Chlorwasserstoffsäure 5 Thle., Wasser 100 Thle. Hierauf wird es wieder gründlich gewaschen und dann getrocknet. Beim Trocknen wird das Bild dunkler, und Abdrücke, welche sonst unterexponirt wären, erhalten so einen herrlichen hellblauen Grund. Dies Verfahren ist sehr beliebt, da es so einfach ist, dass Jeder damit arbeiten kann. Was sich dagegen einwenden liesse, wäre die Länge der Exposition, besonders an trüben Tagen, und dann der Umstand, dass das Original sich auf Pauspapier oder Pausleinwand befinden muss. Sehr grosse Blätter werden leicht theilweise unscharf und erscheinen dadurch verwischt.

Anstatt des citronensauren Eisens kann man auch andere Doppelsalze nehmen, doch erfordern dieselben eine längere Exposition.

Uran. Die Uransalze sind in ähnlicher Weise lichtempfindlich, wie die Eisensalze, bieten aber vor denselben keinen Vortheil und sind sehr theuer. Für diejenigen, welche sie versuchen wollen, geben wir folgende Formeln: Das Papier muss sehr gut sein. Man sensibilisirt es, indem man es sechs bis acht Minuten lang auf folgendem Bade schwimmen lässt: Salpetersaures Uran 1 Thl., destillirtes Wasser 60 Thle. Das Papier wird nach dem Trocknen unter einer Zeichnung im Copirrahmen dem Lichte etwa 15 Minuten lang exponirt und dann entwickelt, indem man es auf folgender Lösung schwimmen lässt: Rothes Blutlaugensalz 1 Thl., Wasser 250 Thle., Salpetersäure 2 Tropfen. In Zeit von etwa 5 Minuten erscheint ein braunes Bild, welches man durch Waschen mit schwach angesäuertem Wasser fixirt. Will man ein graues Bild haben, so lässt man den Abdruck auf dem Bade schwimmen: Höllenstein 1 Thl., Wasser 20 Thle., Essigsäure eine Spur. Die Entwickelung geht sehr schnell; sie ist in etwa 30 Secunden vollendet, worauf man das Bild herausnimmt und gut auswässert. Um rothe, grüne oder violette Abdrücke zu bekommen, entwickelt man mit Kaliumferrocyanid, Eisenchlorid oder Goldchlorid.

Chrom. Unter den Chromsalzen kommen hauptsächlich zwei zur Verwendung: doppeltchromsaures Kali und Ammoniak. Diese bilden die Basis für eine Anzahl werthvoller Verfahren, von denen eins in Deutschland zu einem hohen Grade der Vollkommenheit gebracht ist, und welches man zur Reproduction von Zeichnungen und Stichen verwendet. Es ist dies: *Das Anilinverfahren.* Dasselbe ist im Jahre 1864 von Mr. Willis erfunden. Es beruht darauf, dass, wenn man doppeltchromsaures Kalium in Gegenwart einer organischen Substanz dem Lichte exponirt, Chromsäure frei wird, während das geschützte und daher unzersetzte Chromsalz, wenn es den Dämpfen von Anilinsalzen ausgesetzt wird, Anilinfarben bildet. Folgendes ist das Verfahren: 1. Sensibilisation. Das beste Steinbachpapier muss genommen werden; anderes giebt nicht so gute Resultate. Man bereitet sich folgende Lösung: Doppeltchromsaures Kali 1 Thl., Phosphorsäure, Sp. G. 1,124 8—10 Thle., destillirtes Wasser 10—12 Thle. Man stiftet es auf einen reinen, ebenen Carton und überstreicht es dann mit der Lösung mittels eines Pinsels von etwa einem Zoll Breite. Zuerst streicht man von Anfang bis zu Ende der Länge und dann der Quere nach, ohne die Flüssigkeit zu erneuen. Schliesslich überstreicht man das Ganze mit einem weichen, etwa 3 Zoll breiten Kameelhaarpinsel, um alle überflüssige Flüssigkeit zu entfernen, und vertreibt hierbei alle etwa vom ersten Pinsel verursachten Streifen. Man könnte die Flüssigkeit auch mit einem Schwamme auftragen, doch ist ein Pinsel vorzuziehen, damit man nicht mit den Fingern mit der Chromatlösung in Berührung kommt. Nun hängt man das Blatt auf und lässt es langsam trocknen, was etwa funfzehn bis zwanzig Minuten dauert. Dies muss in einem dunklen Raume vor sich gehen, der durch eine mit gelbem Glase umgebene Lichtflamme erleuchtet wird. Tageslicht, selbst wenn es durch eine gelbe Scheibe fällt, darf nicht zur Beleuchtung des Raumes verwendet werden, da dasselbe für das Papier zu actinisch ist, denn dasselbe ist so empfindlich, dass ihm selbst ganz schwach actinisches Licht schadet. Nach dem Trocknen hält es sich, wenn man es im Dunklen aufbewahrt, ziemlich lange unverändert. Die Pinsel muss man nach jedem Gebrauche gut auswaschen und sehr vor Schmutz in Acht nehmen. — 2. Exposition. Man bringt das Papier unter einer Zeichnung in den Copirrahmen, deckt es vorerst mit einer schwarzen Decke zu, bringt es in's directe Sonnenlicht und entfernt die Decke. Die Expositionszeit beträgt im Sommer ca. 20 und im Winter ca. 40 Secunden. Am sichersten ist, hierbei Vogel's Photometer zu Hilfe zu nehmen und etwa bis 16 Grad zu copiren; freilich passt dies nicht für alle Fälle; es muss hierbei die Erfahrung das Richtige lehren. Da jedoch die Dicke des Papiers hierbei in Betracht kommt, so muss man auf den Photometer ein Stück Papier von derselben Art decken, auf welchem die Zeichnung gemacht ist. Es ist die richtige Belichtung der wichtigste Theil des ganzen Verfahrens, denn bei zu kurzer Exposition wird der Grund zu dunkel und bei Ueberexposition verlieren die Linien der Zeichnung zum Theil oder ganz die Fähigkeit, Anilinfarben zu bilden. Ist Präparation und Exposition in richtiger Weise vor sich gegangen, so ist das Papier vor der Exposition hellgelb und nach derselben hat man ein schwaches gelbes Bild auf grünlichem Grunde. — 3. Räucherung.

Nach beendeter Exposition wird der Rahmen wieder mit der Decke zugedeckt und dann wieder in das Dunkelzimmer gebracht. Man nimmt das Bild heraus und stiftet es auf die innere Seite des Deckels eines Räucherkastens. In letzterem befindet sich eine Glasscheibe und auf derselben ein Stück Fliesspapier, welches mit folgender Mischung durchzogen ist: Anilin-Oel 1 Thl., Benzin 10 Thle. Die Glasscheibe kann mit Hilfe von Querhölzern, die in verschiedener Höhe angebracht sind, höher und tiefer gestellt werden. Nach einer Räucherung von etwa einer halben Stunde ist das Bild, wenn es richtig exponirt war, vollständig entwickelt; es erscheint dann dunkelbraun oder purpurn auf grauem Grunde. Ist das Bild zu schwach, so räuchert man länger. — 4. **Waschen.** Man wäscht das Bild in Wasser, welches man wenigstens vier Mal erneut, trocknet, und dann ist das Bild fertig. Man muss, bevor das Bild fertig ist, mit dem Papier so wenig als möglich hantiren, und muss sehr darauf achten, dass man es nur mit ganz reinen Fingern anfasst; dass man es sehr sorgfältig vor actinischem Lichte in Acht nehmen muss, ist bereits gesagt. Von den genannten Verfahren ist das „Blauverfahren" das billigste; das zuverlässigste und schönste ist jedoch das alte Silberverfahren mit Hilfe des käuflichen Silberlichtpauspapiers; dasselbe ist daher da unbedingt zu empfehlen, wo es auf die Kosten weniger ankommt. Es ist freilich theurer, als die meisten der anderen Verfahren, dagegen ist es wieder bequemer und weniger zeitraubend. (Photogr. Mitt. **16.** 201—207. Nov. 1879.)

Rozan's Process für Bleientsilberung nach Cookson (vgl. **74.** 87.) Derselbe unterscheidet sich von dem Pattinson-Process dadurch, dass statt der kostspieligen Handarbeit vielfach Krahne und Dampf angewendet werden. Beide Processe beruhen auf der Erfahrung, dass die bei Abkühlung geschmolzenen Werkbleies zuerst gebildeten Krystalle weniger Silber enthalten, als das übrigbleibende flüssige Blei, und zwar enthalten bei dem gewöhnlich üblichen Drittel-Verfahren, bei welchem $^2/_3$ des Werkbleies in Krystalle umgewandelt werden, die Krystalle nur halb so viel Silber, als das zurückbleibende Drittel flüssiges Blei. In dem Rozan-Processe nun hat die Anwendung des Dampfes einen doppelten Zweck, und zwar einen mechanischen und einen chemischen. Der mechanische Zweck besteht darin, das geschmolzene Blei zum Kochen und in heftige Bewegung zu setzen; hierdurch wird es erreicht, dass bei dem Abkühlen des Bleies eine regelmässige Krystallisation und danach eine leichte, vollkommene Trennung der Flüssigkeit von den Krystallen stattfindet. Der chemische Einfluss des Dampfes ist in seiner oxydirenden Wirkung auf Antimon, Kupfer, Arsenik und andere fremde Metalle begründet, und werden die hierdurch gebildeten Oxyde endweder abgeschöpft oder mit den entweichenden Dämpfen in Condensatoren geführt, um sich dort niederzuschlagen. Dieser chemische Einfluss wird so vollkommen erreicht, dass die reichen spanischen Werkbleie nach Rozan's Methode ohne vorherige Raffination entsilbert werden und dabei das bekannte reine spanischr Handelsblei erfolgt. Und selbst beim Entsilbern von griechischem Blei ist nur eine theilweise Raffination erforderlich, indem erfahrungsmässig ein gewisser Gehalt von Antimon (etwa $^1/_2$ p. c.) im Werkblei vortheilhaft ist, weil dadurch die während des Dampfprocesses gebildeten Bleioxyde wieder reducirt werden. Diese chemische Wirkung des Dampfes dürfte anzunehmen sein, obgleich es wohl möglich ist, dass der hier vorliegende Oxydationsprocess ausschliesslich durch das mechanische Exponiren des unreinen Bleies dem Einflusse der atmosphärischen Luft stattfindet, welche ausserdem theilweise mit dem Dampf in die Kessel geführt wird. (Iron **13.** B. H.-Z. **38.** 424. 28. Nov. 1878.)

Das ätherische Oel der Eucalyptusarten, von Osborne. Die Blätter der Eucalyptus-Arten von denen bekanntlich eine, E. globulus, jetzt vielfach zur Desinficirung von Fieberdistricten cultivirt wird, enthalten ein ätherisches Oel, welches nach Osborne (Scientific American Supplement. 1879 S. 2943) ein hohes Lösungsvermögen für Harze besitzt und daher für die Lackfabrication sehr geeignet ist. Vor dem Terpentinöl hat es den Vorzug, dass es angenehm riecht. Nach den Untersuchungen von Bosisto enthält das Laub von E. amygdalina 3,313, E. oleosa 1,250, E. goniocalyx 1,060, E. globulus 0,719, E. obliqua 0,500 p. c. ätherisches Oel. Die Asche des Holzes der Eucalyptus-Arten enthält zwischen 5 und 27 p. c. Kali. (Scient-Amer. Suppl. 1879. 2943.; Polyt. Journ. **234.** 253. Anf. Nov.)

Ueber die industrielle Verwendung der metallurgischen Ofengase, von Louis Cailletet. Verf. benutzt zum Sammeln dieser Gase einen Apparat, der nach dem Princip der „kalten und warmen Röhre" Deville's construirt ist. Wie Letzterer zeigte, braucht man nur die Gase in dem Moment plötzlich abzukühlen, wo sie im Ofen gesammelt wurden, um die Verbindung ihrer zerlegten Elemente zu verhindern; zu diesem Zwecke entnimmt Vf. die Gase mittels eines dünnen Kupferrohres von ungefähr $^1/_2$ mm innerer Weite, das sich in dem einen Arm eines ebenfalls kupfernen, aber weiteren U-förmigen Rohres eingeschaltet befindet. Ein rascher Strom kalten Wassers aus einem höheren Reservoir durchläuft den zwischen den beiden Röhren befindlichen freien Raum und erhält den Apparat bei einer Temperatur von ungefähr 15—20°. Das eine Ende des engen Rohres durchdringt das Knie des Bogenrohres und ist mit einem Zinnlothe geschlossen; das andere offene Ende mündet in eine grosse Flasche. Mit diesem Apparate, der durch Gummiröhren beweglich ist, kann man die Gase den Oefen mit hoher Temperatur, selbst dem Schmelzraume

der Hohöfen entnehmen. Vf. zeigt die Möglichkeit der industriellen Verwerthung. (Ann. des mines **6.** 559. 1878; B.-H.-Z. **38.** 424—25. Nov. 1879.)

Ueber die Zusammensetzung französischer Broncen, von Grinaud. Zum Giessen von Modellen wird im Allgemeinen eine halbrothe Bronce verwandt, deren Zusammensetzung immer noch dieselbe ist, wie sie zur Zeit Ludwigs XIV. von den Gebr. Keller angewandt wurde. Sie besteht aus: 91,60 p. c. Kupfer, 5,33 Zink, 1,70 Zinn, 1,37 Blei.

Die zum Vergolden bestimmten Objecte verlangen etwas mehr Zink, als die aus blosser Bronce herzustellenden. Das zur Verwendung kommende Kupfer ist meistentheils chilenisches, es ist nicht so rein wie das von Corocoro (Bolivia), aber dichter und zäher und eignet sich deshalb mehr zur Broncedarstellung. In den verschiedenen Broncen ist es in folgenden Verhältnissen enthalten:

In der Bronce der Medaillen	92,00 p. c.
„ Keller'schen Bronce	91,60 „
In den französischen Kanonen	90,00 „
„ Cimbeln und Tamtams	80,00 „
„ Glocken	78,00 „
„ Glocken der Uhren	75,00 „
„ chinesischen Kanonen	72,00 „
„ Teleskopen	69,00 „
„ Broncen der Stahlwaaren	60,00 „

Von Zinn wird hauptsächlich Malakka- oder Bankazinn oder das von Cornwales kommende verwendet. Das letztere ist das geschätzteste, es wird vornehmlich für Kunstwerke benutzt. Es kommt in folgenden Verhältnissen in den Broncen vor:

In den Teleskopen	33 p. c.
„ Glocken der Uhren	25 „
„ Broncen der Glocken	22 „
„ Cimbeln und Tamtams	20 „
„ chinesischen Broncen	12 „
„ Kanonenbroncen	10 „
„ Broncen der Medaillen	8 „
„ Statuenbroncen	1 „
„ Keller'schen Broncen	1 „

Das zur Verwendung kommende Zink ist hauptsächlich schlesisches oder belgisches (von Vieille-Montagne), letzteres wird dem ersteren seiner Zähigkeit wegen vorgezogen. Die Verhältnisse, in denen es in den Broncen vorkommt, sind folgende:

In den Broncen der Stahlwaaren	40 p. c.
In den Broncen des Handels	30 „
In den chinesischen Kanonen	28 „
In der Keller'schen Bronce	5,33 „

Die verschiedenen Farben, welche man den einzelnen Broncen giebt, werden auf folgende Weise hergestellt: 1. Die matte Farbe der Bronce der Medaillen wird erhalten durch Reiben derselben mit einer Mischung von Blutstein und Graphit mittels einer Bürste. 2. Das antike Grün entsteht, wenn das Metall mit einer flüssigen Mischung folgender Substanzen überzogen wird: 10 g Seesalz, ebensoviel Cremortartari, ebensoviel essigs. Kupfer, 200 g Essig und 30 g Soda. 3. Die florentinische Patina wird erzielt mittels Eisenvitriol und nachherigem Behandeln mit Wachs. 4. Die Bergamotte ähnliche Farbe entsteht durch Blutstein, gemischt mit Rauch- und Oelruss. 5. Die alte grüne Bronce wird erhalten durch mehrere saure Bäder und nachherige Behandlung mit Wachs. 6. Das Graugrüne wird mittels Ammoniaksalz und nachheriger Behandlung mit Wachs hergestellt. 7. Die Rauchfarbe erhält man, wenn man das Object in einem Heu- oder weichen Strohbündel, welches man anzündet, ausglüht, man bräunt es sofort, da das entstandene Oxyd das Metall durchdringt; man kann es auch durch den Rauch ziehen und nachher mit Wachs behandeln, darauf entfettet man es mit Essenz, um die erste Lage, welche runzlich ist, wegzunehmen. (Le technologiste; Ind.-Bl. **16.** 442—43. Dec. 1879.)

Neuerungen in der Spiritusfabrication. *Spiritusdestillationsapparate* von C. F. Hecht in Hohenstein (D. P. 4681 vom 3. Jan. 1878); W. Sennecke in Berlin (D. P. 5085 vom 22. Sept. 1878). — *Entlutterungsapparat* von W. Engelke in Kandrzin (D. P. 5504 vom 15. Nov. 1878). — Säulenförmiger *Destillirapparat* von J. Sabary in Paris (D. P. 607 vom 19. Aug. 1877). — *Reinigungs- und Controlapparat* für Brennereibetrieb, Wagner u. Co. in Cöthen u. W. Ballerstedt in Emmerich (D. P. 2305 vom 21. Dec. 1877). — *Destillircolonne* von R. Ilges in Cöln-Bayenthal (D. P. 3537 vom 9. Dec. 1877). (Polyt. Journ. **235.** 48—51. Anf. Jan.)

Darstellung von Benzoësäure aus Benzoëharz, von R. v. Wagner. Vf. schlägt vor, das Harz durch Digestion mit 3 bis 4 Thln. starker Essigsäure zu lösen und die braune Lösung nach dem Decantiren in 4 Thle. siedendes Wasser zu giessen. Aus dem Filtrate von dem hierbei sich in graubraunen Massen abscheidenden Harze krystallisirt nach dem Erkalten der grösste Theil der Benzoësäure, während ein weiterer Theil derselben nach dem Eindampfen der partiell mit Kalkhydrat gesättigten Flüssigkeit gewonnen wird. Im Grossen wäre selbstverständlich die Essigsäure aus den essigsauren Kalklaugen zu verarbeiten. Das aus der essigsauren Lösung der Benzoë abgeschiedene Harz besitzt nach dem Trocknen und Schmelzen einen angenehmen storaxähnlichen Geruch und lässt sich zur Aromatisirung von Siegellack, zur Bereitung von Räucherlack und Räucherpulver verwenden. Die Löslichkeit des Benzoëharzes in Essigsäure wäre auch noch anderer Anwendungen in der Parfümerie fähig, z. B. der Bereitung von desinficirend wirkenden Räucheressenzen. Tolubalsame, Storax und Perubalsame lösen sich ebenfalls in Essigsäure. (Wagn. Jahrb.; Polyt. Notizbl. **34.** 384.)

Bereitung von Fischleim (Hausenblase), von Danilewsky. Der Fischleim oder die Hausenblase wird bekanntlich aus der Schwimmblase verschiedener störartiger Fische dargestellt. Die Schwimmblase des Welses und des Karpfens liefert einen Fischleim von bedeutend geringerem Werthe. Nachdem die Blase aus dem Fische herausgenommen worden ist, weicht man sie einige Tage in öfters zu erneuerndem kalten, besser noch in lauwarmem Wasser ein, um sie von anhängendem Blut und Fett zu reinigen. Dann wird sie nach ihrer Länge durchschnitten, mit ihrer Aussenseite nach unten auf eine Lage Bast ausgebreitet und dem Einflusse der Sonne und der Luft ausgesetzt. Hernach wird, da nur die innere Lage der Schwimmblase zu gebrauchen ist, dieselbe vorsichtig von der äusseren Hautschichte abgelöst — eine Arbeit, welche das vorhergegangene Einweichen wesentlich erleichtert. Die losgetrennte innere Blasenhaut wird nun in Blattform zwischen Leinwandtuch leicht gepresst und langsam getrocknet, so dass sie sich nicht krümmen und nicht zusammenziehen kann. Von der trockenen Hausenblase werden dann 10—15, von der Blase des Störes oder des Sevruge 25 und von der des Sterletes 25—100 solcher Blätter zu einem Büschel zusammengegeben; 80 solcher Büschel bilden einen grossen Bund, welcher in Matten verpackt wird. Früher wurde die Hausenblase in Streifen geschnitten, feucht zusammengepresst und der Fischleim in Cylinder-, Hufeisen- oder in beliebiger anderer Form in den Handel gebracht. — Diejenigen Stückchen der inneren Blasenwandung, welche sich von dem äusseren Theile nicht loslösten, werden abgekratzt, mit den Fingern zu kleinen Krümchen geknetet, getrocknet und zu billigerem Preise für sich verkauft. Ein guter Fischleim, wie er zum Klären, wohl auch zum Appretiren verwendet wird, soll vollkommen weiss, durchsichtig, auf der Oberfläche gleichförmig und perlmutterglänzend sein. Die beste Sorte heisst *Patriarchenfischleim* nach einem vor 200 Jahren verstorbenen Patriarchen von Moskau, dessen Fabrikat als das beste und reinste gerühmt wurde. Heutzutage werden in Russland ungefähr 2000 k Fischleim jährlich, im Werth von 600,000 Rubel erzeugt. (Polyt. Journ. **234** 344. Nov. 1879.)

Verwendung der Eisenhohofen-Schlacken in England zu industriellen Zwecken. Verarbeitung zu Ziegeln mit Sand und Kalk gemischt, Formsteinen, Mörtel, Schlackenwolle und in der Glasfabrication. (Iron, **13.** Berg- und H.-Z. **39.** 17—18. 16. Jan.)

Tintenstifte. Zur Herstellung derselben dient Chromnitrat: Man löst frisch gefälltes und gewaschenes Chromoxyd in Salpetersäure, so dass ein kleiner Rest übrig bleibt, versetzt die Lösung mit Blauholzabkochung, bis der zuerst gebildete broncefarbene Niederschlag sich mit tiefblauer Farbe wieder löst, dampft im Wasserbade zur Syrupsdicke ein und knetet 3 Thle. dieses Extractes mit 1 Thle. Thon gut durch, unter Zusatz von etwas Traganth. (Färberz. **10.** 469. Dec. 1879.)

Ueber Darstellung glänzender Niederschläge von Schwefelantimon sowie von Schwefelblei auf Glas, von Carl Mann. Wenn man eine concentrirte wässerige Brechweinsteinlösung so lange mit Salpetersäure versetzt als noch ein Niederschlag erfolgt, denselben abfiltrirt und mit erneuertem Wasser anrührt, so erhält man eine Flüssigkeit, in der sich im Wesentlichen ein basisches Antimonnitrat in Suspension befindet. Kocht man nun einen Theil dieser milchigen Flüssigkeit nach vorausgegangener entsprechender Wasserverdünnung, so löst sich das Salz in dem heissen noch etwas sauren Wasser wieder auf. Giesst man ein wenig dieser heissen Lösung in ein Glasgefäss, und kühlt — unter Umschwenken und Schütteln — möglichst rasch ab, indem man dasselbe in Wasser taucht oder besser unter fliessendes kaltes Wasser hält, so trübt sich die Lösung und es lagert sich gleichzeitig eine sehr dünne aber ganz homogene, kaum dem Auge sichtbare Schichte des Antimonsalzes an die Glaswände ab. Wäscht man mit kaltem Wasser aus und leitet in das leere Gefäss Schwefelwasserstoffgas, oder giesst ein mit diesem Gase gesättigtes Wasser ein, so erscheint das Glas gleichförmig schwach gelb gefärbt und haftet das gebildete Schwefelantimon auch nach dem Auswaschen und Trocknen ausserordentlich fest am Glase. Durch öftere Wiederholung dieser Procedur kann die Schichte bis zu einer gewissen Grenze sehr bedeutend verstärkt werden. Solche derartig behandelte Gläser (Kugeln, Hohlglasfiguren, Glasperlen u. s. w. erscheinen schön goldglänzend mit grünem Reflex und haben ein höchst effektvolles Aussehen.

Wenn man durch eine in einem Becherglase befindliche wässerige Lösung von Bleioxyd in überschüssiger Metaphosphorsäure einen Strom von Schwefelwasserstoffgas einleitet, so lagert sich bei Beobachtung gewisser Umstände ein Theil des gebildeten Schwefelbleies als festanhaftende Schichte an die Glaswände ab und nimmt das Gefäss im auffallenden Lichte je nach der Stärke der Schichte verschiedene metallischglänzende Farben an, wird aber bei grösserer Ablagerung dunkler. Im durchfallenden Lichte zeigt ein solches Glas jedoch eine gelbbraune Farbe. Aehnlich wie bei der Versilberung des Glases auf nassem Wege gelingt dieser Metallisirungsprocess leichter, wenn man sich Glashohlgegenstände auswählt, und haben Vf.'s diesbezüglichen Angaben auch nur auf Benutzung solcher Gläser ihre Geltung. Man breite sich eine Lösung von 1 Thl. Phosphorsäure (Acid. phosph. glaciale) in 4 Thln. Wasser und eine Lösung von 1 Thl. Bleiacetat in 20 Thln. Wasser, ferner ein starkes Seifenwurzeldecoct, oder statt dessen ein in wässeriger Emulsion erhaltenes ätherisches Oel (Terpentinöl oder Oleum serpylli). Will man z. B. einen Glaskolben oder eine Glaskugel mit einer Schwefelbleischichte bekleiden, so giesse man in das noch ungebrauchte Gefäss 3 Volumtheile der Phosphorsäurelösung und 4 bis 5 Theile der Bleilösung und ebensoviel der Saponinlösung. Das Volumen der vereinigten Flüssigkeiten muss so viel betragen als sich der Kolben im Innern noch überall leicht durch Umschwenken benetzen lässt. Wenn man dem Glasgefässe aber vorerst eine auf obenangegebene Art erzeugte sehr schwache Schwefelantimonschichte giebt, so lagert sich das Schwefelblei viel besser und gleichförmiger ab. Man leitet nun in das Glasgefäss mittels eines im Halse desselben angebrachten und bis an den Boden reichenden Glasrohres Schwefelwasserstoffgas ein. Schwenkt und schüttelt man das Gefäss während dem Gaseinleiten, so beginnt bald die Ablagerung der Schichte, welche, wenn nicht zu stark geworden, auch nach mehrmaligem Auswaschen und Austrocknen sehr fest am Glase haftet und sich bisher an der Luft auch vollkommen widerstandsfähig gezeigt hat. (Polyt. Journ. **34.** 353—55.)

Zur Kenntniss der Thone und Thonwaaren. 1. *Mattschwarze Dachsteinglasur* v. H. Seger. — 2. *Blei- und zinnfreie Emailglasur* von Lindhorst. — 3. Die *Bunzlauer Geschirrfabrication* von W. Olschewsky. (Polyt. Journ. **234.** 464—68. Ende December 1879.)

Ueber Veränderung des Fleisches beim Einpökeln von C. Voit. Fleisch wurde mit 6 p. c. Kochsalz 14 Tage lang liegen gelassen. Die von 926 g abgegossene Brühe gab 22,48 g Trockensubstanz von folgender Zusammensetzung:

	In 22,48 g Trockensubstanz der Brühe		In 100 g Trockensubstanz der Brühe	
	g		g	
Organische Stoffe	4,47		19,88, darin	
Eiweiss		2.18		9,68
Extractivstoffe		2,29		10,19
Asche	18,01		80,12, darin	
Kochsalz		16,08		71,50
Phosphorsäure		0,35		1,56

Das Fleisch roch vollkommen frisch und hatte nur eine etwas dunklere Farbe als das frische Fleisch. Es wog nach dem Einsalzen nur noch 892,3 g, hatte daher 33,7 g abgenommen und enthielt frisch 4,56 p. c. Kochsalz. Nach der vorgenommenen Analyse erleiden 1000 g frisches Fleisch beim Einsalzen folgende Veränderungen:

		g		
Sie nehmen auf:	Kochsalz	43,0		—
Es werden entzogen:	Wasser	79,7	= 10,4	Proc. des Wassers
	Organ. Stoffe	4,8	= 2,1	„ der organ. Stoffe
	Eiweiss	2,4	= 1,1	„ des Eiweisses
	Extractivstoffe	2,5	= 13,5	„ der Extractivstoffe
	Phosphorsäure	0,4	= 8,5	„ der Phosphorsäure

Danach ist allerdings der Verlust an Nahrungsstoffen beim Einpökeln nicht so bedeutend, als man vielfach angenommen hat. (Z. f. Biol. 1879. 493; Polyt. Journ. **235.** 87—88. Januar.)

Patente: James Mactear, Glasgow, Apparat zur *Erzeugung von schwefliger Säure.* Ein Pyritofen, in dem das gepulverte Material stufenweise hinabgeschoben wird. (E. P. 3901 vom 19. Sept. 1878.) — George Glover, Carville Chemical Works, Wallsend, Northumberland. Zerstörung der *Cyanide, Sulfide und Hyposulfide bei der Darstellung der Rohsoda.* Zusatz von Manganoxyd (Weldonschlamm.) (E. P. 3973. Sept. 1878.) — Holbrook Gaskell, Widnes. *Neuerungen in der Alkalifabrication.* Zur Vermeidung der Bildung von Cyaniden wird die Rohschmelze

mit einem Strome von Dampf und Luft behandelt. (E. P. 3783 v. 25. Sept. 1878.) — WILL. WALLACE, London, *Fabrication von schwefelsaurem Ammon.* Die Ammoniakflüssigkeit wird in einen Thurm gepumpt, wo sie beim Heruntersinken Hochdruckdampf begegnet, der die flüchtigen Gase entfernt und in die Sättigungsgefässe leitet. Die Flüssigkeit gelangt dann in den Dampfkessel und wird von da aus in Gefässe getrieben, wo dieselbe, mit Kalk zusammengebracht, das gebundene Ammoniak abgiebt, welches ebenfalls in den Thurm geleitet wird. (E. P. 3694 v. 19. Sept. 1878.) — ARCH. HENRY PLANTAGENET STUART WORTLY, London, *Elektroden für elektrisches Licht.* Ueberziehung der Kohlen mit einer aus Asbest gewebten Kappe, oder Zusatz eines Magnesiumsilicats zur Masse der Kohlen: 100 Retortenkohle, 2 Graphit, 1 Asbest oder $1^1/_2$ Steatit. (E. P. 3656 v. 17. Sept. 1878.) — WILLIAM WHITE, London, *Filtrirmaterial.* Eisenoxyd (Ocher, Pyritabbrände etc.), Kohlenpulver, Thon werden gemischt, geformt und gebrannt. (E. P. 3746 vom 21. Septbr. 1878.) — LUDWIG MOND, Northwich. *Behandlung von Salzlösung zum Zwecke der Fabrication von Soda.* Erwärmung der Salzlösung beim Ammoniakverfahren auf 50°. (Engl. Patent Nr. 3999 vom 11. Sept. 1878.) — JOHNS. SPITTA, Chapham, *Nahrungsmittel für Kinder:* Weizenmehl. Ingwer, Zucker, Milch, Wasser. (E. P. 4402 v. 31. Oct. 1878.) — GEORGE GOUNDRY MUNGER, Rochester. *Schmiermittel:* Petroleum, Graphit, Japanwachs, Talg, Soda. (E. P. 4329 v. 28. Oct. 1878.) — SAMUEL ARTHUR PETO, London, *Graphittiegel* mit Glasur (zur Verhütung der Wasseranziehung): 12 Thon, 2 Cornishtone, 4 gebr. Thon, $^1/_2$ Braunstein. (E. P. 3992 v. 9. Oct. 1878.) — WILLIAM POCHIN, Salford, *Benutzung der Eisenschlacke vom Entphosphorn als Dünger:* Pulvern. Behandeln mit Säuren. (E. P. 4270 v. 24. Oct. 1878.) — PHIL. EMBURY LOCKWOOD, London. *Arzneimittel.* Mischung von Malzextract mit Leberthran. (E. P. 4192 v. 21. Oct. 1878.) — EDW. W. PARNELL, Liverpool. *Neuerungen in der Fabrication von Kali.* Beseitigung der Schwefelverbindungen aus der Rohlauge durch Behandlung mit metallischem Zink oder durch eine Lösung von Zinkoxyd in kaustischem Alkali. (E. P. 4188 vom 21. Oct. 1878.) — MORITZ WEINRICH. Pecek, *Darstellung von Zuckerkalk aus Melassen oder Syrupen* durch Bildung von Melassenkalksand mittels alkoholischer Lösungen. Zusatz von 55 p. c. des Zuckergehaltes an pulverig gelöschtem Kalke, Stehenlassen, Mahlen der fest gewordenen Masse, Rühren mit Alkohol, Auslaugung. (D. P. 7171. v. 1. Oct. 1878; E. P. 3252 vom 17. Aug. 1878.) — GUSTAV BERNHEIM, Brüssel, *Feuerlöschmittel.* 700 Chlorcalciumlösung von 44° B., 20 conc. Boraxlösung, 29 Kaliumdicarbonatlösung. 90 conc. Natriumwolframiatlösung, 90 Salmiak-, 100 Chlornatrium-, 29 Bittersalzlösung u. 70 Wasser. (E. P. 4089 v. 29. Oct. 1878.)

Inhalt: Analysen von Zuckerrohr und Producten daraus 88. — Anrep, B. von, Physiologische Wirkung des Cocains 86. — Baker, H., Isomorphismus 82. — Balsohn, M., Synthese des Aethylbenzols aus Aether und Benzol 85. — Bernbeck, C., Alumen ustum 86. — Bernheim, G., Feuerlöschmittel 96. — Binon, J., und A. Grandfils, Verbesserung der Zinkhüttenprocesse 87. — Brown, F. D., Fractionirte Destillation 82. — Brown, R., Neutralisirung von Phosphor im Stahle 86. — Brown, H. T., und J. Heron, Zur Geschichte der Stärke u. der Verwandlungen ders. 85. — Cailletet, L., Verwendung der metallurgischen Ofengase 92. — Caro, Werth der gesammten Theerfarbenproduction 88. — Cookson, Bleientsilberung 92. — Danilewsky, Bereitung von Fischleim 94. — Davy, Edm. W., Nitrification 82. — Demarçay, E., Fällung von Cobalt und Nickel durch Zink 83; Verbindungen der Tetrinsäure 83. — Dewar, J., und A. Scott, Dampfdichte des Kaliums und Natriums 82. — Engelke, W., Entlutterungsapparat 93. — Fischer, E., Hydrazinverbindungen 84; Hydrazine der Fettreihe 84. — Franz, A., Gold im Alterthume 87. — Friedel, C., und Balsohn, Behutsame Oxydation des Aethylbenzols 85. Gaehtgens, C., Ammoniakausscheidung aus d. Thierkörper 86. — Gaskell, H., Alkalifabrication 95. — Glover, G., Zerstörung der Cyanide, Sulfide und Hyposulfide bei der Darstellung der Rohsoda 95. — Grimaud, Zusammensetzung französ. Broncen 93. — Hanriot, M., Constitut. des Epichlorhydrins 83; Einw. von Natrium auf Epichlorhydrin 83. — Hartmann, H., Reiseskizzen aus den Vereinigten Staaten 86. — Hecht, C. F., Spiritusdestillationsapparate 93. — Heumann, C., Ultramarinverbindungen 83. — Höhnel, R. v., Tillandsia-Faser 88. — Ilges, R. Destillircolonne 93. — Knauer, O., Bildung brennbarer Gase in Diffuseuren 87, — Leod, Mc., Bildung von Ozon bei der langsamen Verbrennung von Phosphor 82. — Lindhorst, Emailglasur 95. — Lockwood, Ph. E., Arzneimittel 96. — Löwe, J., Brenzcatechin aus Catechu 88. — Mactear, J., Apparat zur Erzeugung von schwefliger Säure 95. — Mann, C., Darst. glänzender Niederschläge auf Glas 94. — Massenez, J., Bessemern nach dem Thomas-Gilchrist-Processe zu Hörde 86. — Mategczek, Ed., Cichorienkaffee 88. — Millot, A., und Maquenne, Gährung des aus den Rüben durch Diffuseure gewonnenen Saftes 88. — Miquel, Ferment der Abfallwässer 86. — Mond, L., Fabricat. von Soda 96. — Müller, P., Kunstwein 88. — Muir, M. P., Zers. des Chlorbariums durch Kaliumoxalat in wässeriger Lösung 81. — Muir, M. P., und C. Slater, Einfl. d. Wassers 81. — Munger, G. G., Schmiermittel 96. — Olschewsky, Bunzlauer Geschirrfabric. 95. — Osborne, Das äther. Oel der Eucalyptusarten 92. — Parnell, E. W., Fabric. von Kali 96. — Peto, S. A., Graphittiegel 96. — Pochin, W., Eisenschlacke vom Entphosphorn als Dünger 96. — Richard, A., Pyridinbasen 84. — Rossbach, J., und B. v. Anrep, Physiolog. Antagonismus 86. — Salkowsky, E., Theorie d. Harnstoffbild. 86. — Sarary, J., Destillirapp. 93. — Schaffner, M., Extract. d. kupferhalt. Pyritabbrände 87. — Schützenberger, P., Verbrenn. v. Schwefel in trockenem Sauerstoffe 82. — Seger, H., Dachsteinglasur 95. — Senator, H., Producte der Darmfäulniss bei Neugebornen 86. — — Sennecke, W., Spiritusdestillationsapparate 93. — Spitta, J., Nahrungsm. für Kinder 96. — Thorpe, T. E., und J. J. Watts. Spec. Vol. u. Krystallisat 81. — Tintenstifte 94. — Townsend, D., Moderne Lichtpausverf. 89 — Verwendung der Eisenhohofeu-Schlacken 94. — Voit, C., Veränder. des Fleisches b. Einpökeln 95. — Wagner, R., v., Darst. von Benzoës. aus Benzoëharz 94. — Wagner u. Co., und W. Ballerstedt, Reinigungs- u. Controlapp. für Brennereibetrieb 93. — Wallace, W., Fabric. v. schwefels. Ammon 96. — Weinrich, M., Darst. von Zuckerkalk aus Melassen oder Syrupen. — White, W., Filtrirmaterial 96. — Wortly, A. H. P. St., Elektroden für elektrisches Licht 96.

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

MAR 18 1880

No. 7. 18. Febr. 1880.

Chemisches Central-Blatt.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Franz Exner, Zur *Theorie der inconstanten galvanischen Elemente.* In dieser Arbeit wird der Nachweis geliefert, dass es eine sogen. galvanische Polarisation in Elementen nicht giebt, sondern dass die diesbezüglichen Erscheinungen sich auf den Einfluss des im Wasser gelösten Sauerstoffes zurückführen lassen. Die elektromotorische Kraft eines Elementes mit nur einer Flüssigkeit stellt sich demgemäss als eine constante heraus, die in keiner Weise von einer etwaigen Polarisation des negativen Poles beeinträchtigt wird. Es wird ferner gezeigt, dass die Kraft eines Smee'schen Elementes sich nicht ändert, wenn das Platin desselben durch irgend ein anderes Metall ersetzt wird, sofern nur dieses nicht selbst zu chemischen Processen Veranlassung giebt. (Wien. Anz. 1879. 292. [11.*] Dec. 1879. Wien.)

V. Dvořák, *Neue Methode zur Erkennung der optischen Verschiedenheit durchsichtiger Körper.* Vf. beschreibt eine neue Methode, sowie einen einfachen zugehörigen Apparat, womit die durch die Ungleichheit des Brechungsindexes durchsichtiger Körper bedingte Verschiedenheit derselben wahrgenommen wird. Die Methode hat mancherlei nicht zu unterschätzende Vorzüge vor der bez. Methode Toepler's (Pogg. A. **131**. 33 u. 180) u. der App. ist auch von ausserordentlicher Empfindlichkeit. Er ermöglicht beispielsweise das deutliche Sehen der Luftbewegung, die durch die Handwärme verursacht wird; das Fliessen von CO_2 beim Uebergiessen derselben aus einem Gefässe in das andere etc. Beim Uebergiessen von Carbonaten mit stärkeren Säuren sieht man die CO_2 explosionsartig hoch emporfliegen, was einen überraschenden Anblick gewährt. Ebenso lässt sich leicht sehen, wie sich beim Ueberspringen eines elektrischen Funkens die Luft vom +Pole mit bedeutend grösserer Geschwindigkeit bewegt, als die Luft, die in entgegengesetzter Richtung vom —Pole kommt. Der Apparat gestattet das gleichzeitige Beobachten der auf eine Wand projectirten Bilder von vielen Zuschauern u. dürfte sich daher auch für Vorlesungszwecke sehr eignen. (C. mat. phys. [Casopis pro péstováni mathematiky a fysiky. Red. Prof. Dr. Studnicka. Prag] **9**. 23—31. Agram.)

F. Fischer, Ueber die *Bestimmung des Brennwerthes.* Verf. giebt eine Beschreibung der seit Lavoisier und Laplace construirten Calorimeter und zwar: 1. von den Genannten (1781), 2. von Crawford (1788), 3. von Grassi, 4. von A. Ure (1840), 5. von Andrews (1848), 6. von Favre und Silbermann (1852), 7. von Thomsen (1873), und schliesst mit dem von Stohmann (**79**. 285) verbesserten Frankland'schen und dem von ihm selbst (**79**. 679) construirten Apparate. Nr. 3. 4. 6, sowie die beiden letzten sind durch Abbildungen erläutert. (Pol. J. **234**. 390—98. Dec. 1879.)

2. Allgemeine Chemie.

J. M. Crafts, Ueber *die Dichte des Chlors bei höheren Temperaturen.* Der Vf. hat den Apparat von V. Meyer zur Bestimmung der Dampfdichte folgendermassen modificirt. Der Cylinder, in welchem die Erhitzung vorgenommen wird, communicirt mit zwei in Zehntel Millimeter getheilten U-Röhren. Das eine Ende dieser letzteren ist mit einem beweglichen Gefässe zur Veränderung des Druckes verbunden, das andere endigt oben in

ein Reservoir, welches etwa 9 ccm fasst und durch eine Capillarröhre mit dem Cylinder verbunden ist. Die eine der U-Röhren führt ihr Gas durch eine kleine Platin- oder Thonröhre bis zum Boden des Cylinders. Das aus diesem oben austretende Gas tritt in die zweite U-Röhre um gemessen zu werden. Man füllt die Röhren mit Quecksilber, Wasser oder concentrirter Schwefelsäure, je nach den Umständen. Man kann sich leicht durch Probeversuche bei gewöhnlicher Temperatur überzeugen, dass man bis zu 0,02 ccm Genauigkeit gelangt, wenn man in den Cylinder ein in der einen U-Röhre gemessenes Volum Gas einführt, und das in das andere U-Rohr verdrängte Volum wieder misst. Arbeitet man mit Chlor, so muss man durch conc. Schwefelsäure sperren und schwarzes Kautschuk zu den verbindenden Röhren nehmen, welches in kurzer Zeit in nicht wahrnehmbarer Weise angegriffen wird. Beim Erhitzen muss man die U-Röhren durch ein Wasserbad auf constanter Temperatur erhalten. Zwei Versuche ergaben, dass 10 ccm reines und trocknes Chlor bei der stärksten Hitze des Ofens dasselbe Volum einnahmen wie 10,37 und 10,24 ccm Luft von derselben Temperatur. Man beobachtet eine langsame Abnahme beim ersten Versuche um 0,04 ccm beim zweiten um 0,05 ccm in der Secunde. Ein Thonpfeifenrohr diente zur Einleitung des Gases in den unteren Theil des Cylinders, und man könnte einwenden, dass eine physikalische Absorption oder eine chemische Verbindung eingetreten sei, um die anscheinende Erhöhung der Dichte zu bewirken. Doch fällt dieser Einwand durch das Ergebniss zweier anderer Versuche, wo man den sehr stark erhitzten Cylinder mit Chlor füllte und das Volum von derjenigen Chlormenge bestimmte, welche durch 10 ccm, Luft verdrängt war. Man fand 9,98 und 10 ccm Chlor. Die von Meyer angenommene Dichte verlangt im ersten Falle 15 im zweiten 6,6 ccm. Zwei weitere Versuche, bei denen statt des Thonrohres ein Platinrohr benutzt wurde, ergaben 10,43 und 10,30 Luft deplacirt durch 10 ccm Chlor, und ein folgender Versuch ergab nur 9,41 ccm Luft, weil ein Theil des Chlors vom Platin gebunden war; in diesem letzteren Falle betrug die Volumverminderung 0,8 und 0,9 ccm während 5 bis 6 Min., wonach sich die Platinröhre auf 20 mm Länge stark angegriffen zeigte. Brom, welches bei 445° die Dichte 5,24 hatte (berechnet 5,57) gab bei derselben Temperatur wie das Chlor die Dichten 4,39 und 4,48. Die Substanz war in zugeschmolzenen Röhrchen gewogen worden, welche im Innern des erhitzten Cylinders explodirten. Jod, das bei 445° die Dichte 8,657 hatte (ber. 8,795) gab bei den obigen Temperaturen 6,01 und 5,93; es war in einem mit Platinstopfen verschlossenen Platincylinder gewogen worden. Somit ergiebt nur der letzte Versuch ein den Meyer'schen Beobachtungen ähnliches Resultat, indem die Dichte des Jods bei der höchsten Temperatur des Perrot-Ofens eine Verminderung von etwa 1 : $^2/_3$ zeigt. Bei Brom trat nur Volumvermehrung von 1 : 1,2 ein und beim Chlor gar nicht. Die Versuche mit (käuflichem) Brom und Jod sind nur vorläufige, sie sollen mit reiner Substanz controlirt werden. (C. r. **90**. [26*] Jan. Paris.

Berthelot, Ueber die *Bildungswärme des Chloralhydrates*. Antwort an Würtz (**79**. 642). Die Daten, welche W. angiebt, genügen, wie Vf. darzuthun sucht, nicht, um aus dem negativen Resultate, welches W. erhalten hat, beweiskräftige Schlüsse zu ziehen. (C. r. **89**. 1099—1102. Dec. 1879.)

Ad. Würtz, Ueber die *Verbindungswärme des Chloralhydrates*. Replik gegen Berth. (s. d. vor. Notiz). Die Thatsache, dass sich beim Mischen von Wasser- u. Chloraldampf noch nicht $^1/_{20}$° Temperaturdifferenz beobachten lässt, muss dennoch genügen, um beide als ein blosses Gemenge erscheinen zu lassen. (C. r. **90**. 24—25. [5.*] Jan.)

Berthelot, Ueber die *Bildungswärme des Chloralhydrates*. In dieser Arbeit bringt Vf. neue Thatsachen bei, welche beweisen sollen, dass der Chloraldampf sich mit Wasserdampf unter Entwickelung von Wärme und ohne Aenderung des Aggregatzustandes verbindet. Die Verbindung tritt nicht augenblicklich ein, sondern beide Constituenten bilden, wie Vf. bereits früher dargethan hat, zuerst ein Gemenge, welches kein Chloralhydratdampf ist. Die negativen Resultate, welche Würtz erhalten hat, erklären sich hieraus.

Zu seinen Versuchen benutzte Verf. einen sehr empfindlichen Apparat, von dem wir auf der nächsten Figurentafel eine Abbildung nebst Beschreibung geben werden. Des Verständnisses halber sei hier nur erwähnt, dass derselbe aus einer kleinen dünnwandigen Glaskugel besteht, in welcher die beiden Dämpfe sich mischen; ein inneres Thermometer misst die Temperatur. Das Ganze ist von einem Glascylinder umgeben, in welchen fortwährend Wasserdampf zum Heizen einströmt. Ein zweites Thermometer dient zur Messung der Temperatur dieses Dampfes.

Das angewandte Chloral war absolut rein. Es wurde in einer Retorte durch eine gut regulirbare Flamme in Dampf verwandelt, ebenso das Wasser. Zuerst wurde nur Dampf in den äusseren Cylinder geleitet. Man beobachtete:

	Aeusseres Thermometer	Inneres Thermometer
Nach einigen Minuten	99,8°	99,7°
Nach einer weiteren Minute	99,8°	99,7°

Hierauf leitete man Dämpfe von Wasser und Chloral zugleich in die Kugel und setzte den Versuch unter fortwährender Beobachtung der Thermometer 40 Minuten lang fort. Folgendes sind die Resultate:

Nr.	Beobachtungszeit	Thermometer äusseres	Thermometer inneres	Nr.	Beobachtungszeit	Thermometer äusseres	Thermometer inneres
1	Nach 3 Minuten	99,8	100,1	11	Nach 15 Minuten	100,2	101,1
2	„ 4 „	100,0	100,3	12	„ 17 „	100,2	101,1
3	„ 5 „	100,1	103,0	13	„ 18 „	99,8	99,8
4	„ 6 „	99,7	100,4	14	„ 20 „	99,6	98,4
5	„ 7 „	99,4	100,4	15	„ 21 „	99,4	100,0
6	„ 8 „	99,2	100,2	16	„ 22 „	99,7	100,8
7	„ 9 „	99,5	—	17	„ 23 „	99,5	100,8
8	„ 10 „	100,1	101,1	18	„ 24 „	99,4	100,9
9	„ 12 „	100,1	101,1	19	„ 25 „	100,2	101,1
10	„ 14 „	100,2.	101,0	20	„ 40 „	100,1	100,1

Hierzu ist Folgendes zu bemerken:

Nr. 1 bis 3 zeigt eine rasche Steigerung der inneren Temperatur um etwa 3° während der ersten Minuten des Versuches. Von Nr. 4 an liess man etwas mehr Wasserdampf einströmen, wodurch eine Erniedrigung der Temperatur eintrat, doch regelte dieselbe sich bald wieder so, dass zwischen der 5. und 12. Beobachtung (9 Minuten lang) das innere Thermometer dauernd um ca. 1° höher stand, als das äussere. Hierdurch ist die Wärmeentwickelung beim Zusammentreffen von Chloral- und Wasserdampf unbedingt bewiesen. Allein die Versuche sind insofern sehr difficil, als man leicht dazu kommen kann, im Innern der Kugel nur ebenso hohe, wenn nicht niedrigere Temperaturen zu beobachten als ausserhalb. Man braucht nur ein wenig zu viel Wasserdampf einströmen zu lassen, um bald eine Temperaturerniedrigung im Innern zu beobachten. Dies zeigt die 13. Beobachtung, bei welcher man überschüssigen Wasserdampf anwendete. Bei der 14. wurde umgekehrt überschüssiger Chloraldampf eingeleitet. Es ist also sehr leicht, negative Resultate zu erhalten, wenn man die beiden Dampfströme nicht genügend regelt. Es wurde hierauf die Gegenprobe gemacht, indem man die Verdampfung des Chlorals verlangsamte; die Versuche 15 bis 19 geben die Resultate. Der letzte Versuch (20) war nur zur Prüfung der Thermometer bestimmt: es wurde Wasserdampf allein durch die Kugel geleitet. Man sieht hieraus, dass sich im Verlaufe der ganzen Versuchsreihe der 100-Punkt um 0,2° verschoben hatte; dies ändert indess nichts am Gesammtresultate der Versuche, welches zeigt, dass, während 25 Minuten die innere Temperatur um etwa 1° über der äusseren stand, dass somit beim Mischen von Chloral- und Wasserdampf Wärme entwickelt wird. Wenn Würtz ein negatives Resultat erhalten hat, so kann das nur an der mangelhaften Empfindlichkeit seiner Apparate liegen. Vf. erinnert daran, dass er vor einiger Zeit auf anderem Wege gleiche Resultate erhalten hat (Ann. de Chim. Phys. [5] **12**. 547). Er bestimmte einerseits die Wärmetönung beim Lösen von gasförmigem Chloralhydrate in viel Wasser und andererseits diejenige, welche auftritt, wenn man beide Dämpfe getrennt in Wasser leitet. Die Differenz zwischen beiden Resultaten betrug für 165,5 g Chloralhydrat +1,48 bis +1,96, wovon letztere Zahl die wahre ist. Auch diese Zahlen sind positiv und ein Ausdruck für die bei der Verbindung beider Dämpfe verloren gegangenen Energie.

Schliesslich erklärt Vf. diese neuen Versuche als einen neuen Beweis für die Existenz des Chloralhydrates im Dampfzustande. (C. r. **90**. 112—18. [19.*] Januar.)

3. Anorganische Chemie.

Marié-Davy, *Relation zwischen dem Kohlensäuregehalte der Luft- und der Windrichtung.* Zu Montsouris sind von **Albert Levy** seit vier Jahren ausser den gewöhnlichen meteorologischen Beobachtungen täglich Kohlensäurebestimmungen ausgeführt worden, welche Schwankungen zwischen 22 und 36 Thln. in 100,000 Thln. Luft zeigen. Bei einer Durchsicht dieser Resultate glaubte Vf. anfänglich, jene Abweichungen auf den Einfluss von Paris zurückführen zu sollen. Allein dies erwies sich als irrig, denn im Durchschnitte enthielten die Nordwinde, welche über Paris kamen, weniger Kohlensäure als die anderen. In Frankreich streichen die Süd- und Südwestwinde über der Erdoberfläche hin, während die Nord- und Nordostwinde aus der Höhe der Atmosphäre herabtauchen. Wenn man nun annimmt, dass die oberen Luftschichten weniger Kohlensäure enthalten, als die unteren, so wäre für jene Erscheinung eine natürliche Erklärung gefunden. Folgende Tabelle giebt die mittleren Beobachtungsresultate von A. Levy vom April 1876 bis Decbr. 1879. Die Zahlen bedeuten Liter CO_2 in 100 cm Luft.

Monat	1876	1877	1878	1879	Monat	1876	1877	1878	1879
Januar . . .	—	28,0	33,3	35,6	Juli	26,1	27,7	34,2	34,6
Februar . . .	—	28,2	33,5	35,7	August . . .	—	26,7	35,0	33,3
März	—	27,6	32,2	35,7	September . .	—	28,0	34,7	33,0
April	26,9	27,0	33,1	35,8	October . . .	31,3	26,9	35,3	30,4
Mai	24,9	27,8	35,9	35,6	November . .	30,7	30,8	35,4	25,5
Juni	25,6	28,0	35,1	35,6	December . .	28,0	34,4	35,5	24,4

Nach dieser Tabelle kann man drei aufeinander folgende Perioden unterscheiden. In der ersten, vom April 1876 bis November 1877, bleibt der CO_2-Gehalt im Allgemeinen unter dem Mittel und fällt einige Male sehr tief. Die zweite Periode fällt vom Dec. 1877 bis Sept. 1879; sie ist durch einen höheren Kohlensäuregehalt charakterisirt. Die dritte Periode endlich beginnt mit October 1879 und zeigt wie die erstere wiederum eine Verminderung der CO_2; auffallend niedrig ist der Gehalt im letzten December. In der zweiten Periode herrschten durchweg die Aequatorialströme mit regnerischem Wetter vor; beide Jahre gaben schlechte Ernten. Die erste Periode dagegen brachte weniger Süd- und Südwestwind, weniger feuchtes Wetter und gute Ernten. Wie lange die dritte Periode andauern wird, muss die Zukunft lehren. Geht man in die Einzelnheiten der Beobachtungen ein, so zeigt sich kein Zusammenhang zwischen der jedesmaligen Windrichtung, dem Barometerstande, der Temperatür und dem Feuchtigkeitsgrade der Luft einerseits, und dem Kohlensäuregehalte andererseits; selbst der Regen übt keinen grossen Einfluss aus. Man muss hier wohl unterscheiden zwischen dem Aequatorialstrome, dessen Breite und Hauptrichtung nur langsam schwankt, und den vorübergehenden, mehr oder weniger localen Aenderungen der Windrichtung, welche jene Angaben der meteorologischen Instrumente beeinflussen, während der CO_2-Gehalt vorwiegend von ersterem abhängt. Auch zwischen der Aufklarung des Himmels und dem Kohlensäuregehalte scheint eine Relation zu bestehen, welche auf gleiche Ursachen zurückzuführen ist, indem bei dauernd heiterem Wetter (Polarstrom) der Gehalt am niedrigsten, bei trübem Wetter (Aequatorialstrom) am grössten ist (siehe die bezüglichen Angaben auf der folgenden Tabelle). Regelmässige Kohlensäurebestimmungen können aus allen diesen Gründen geeignet sein, für die Voraussage des Wetters auf längere Zeit hin Anhaltepunkte zu bieten.

Da vom Monat October des letzten Jahres eine auffallende Abnahme der Kohlensäure wahrnehmbar geworden ist, so dürfte dies als ein Anzeichen für eine völlige Aenderung der atmosphärischen Strömung gelten, womit wohl auch die niedrigen Temperaturen im November und December im Zusammenhange stehen. Folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung der wichtigsten meteorologischen Daten im Mittel für die vier Monate April bis Juli der Jahre 1876 bis 1879:

	1876	1877	1878	1879
Mittlerer Kohlensäuregehalt	25,9	27,6	34,6	35,4
Relative Aufklarung des Himmels . .	0,63	0,58	0,55	0,50
Gesammt-Regenmenge	134	227	264	228
Mittlerer Barometerstand	755,6	753,3	753,4	752,2
Mittlere Temperaturminima im Schatten .	9,1	9,3	10,3	7,9
Mittlere Temperaturmaxima im Schatten .	20,8	20,5	20,9	17,8
Mittlere Temperatur im Schatten . .	15,0	14,9	15,6	12,8
Mittlere Temperaturmaxima in der Sonne .	32,5	33,7	30,1	29,3

(C. r. **90**. 32—35. [5.*] Jan.)

W. Rosicky, Ueber die *optischen Eigenschaften des Russes*. (C. mat. phys. **9**. 77 bis 87. Prag.)

E. Baudrimont, Einwirkung von *Kaliumpermanganat auf Cyankalium*. Im J. 1858 studirten einerseits Péan de St.-Gilles, andererseits Cloez und Guignet die Einwirkung des Permanganates auf Cyanwasserstoff, Cyankalium und Cyan. Aber während Ersterer an die Unwirksamkeit der freien HCy auf Chamäleon glaubte, constatirten Letztere, dass das Cyan in der Kälte Chamäleon reducire', und dass sich HCy und KCy in gleicher Weise verhalten. In allen drei Fällen wurden Salpeterkrystalle erhalten. Vf. hat diese Versuche wiederholt.

Wenn man eine titrirte Lösung von Kaliumpermangauat auf eine gleichfalls titrirte Lösung von Cyankalium einwirken lässt, so constatirt man leicht: 1. dass die Entfärbung

des ersteren Salzes eine Grenze hat; 2. dass diese Entfärbung durch Temperaturerhöhung und Concentration der Flüssigkeiten erleichtert wird; 3. dass die Grenze erreicht zu sein scheint für 2 Aeq. KCy und 5 Aeq. Chamäleon; 4. dass die Entfärbung weniger schnell erfolgt, wenn die Lösungen mehr oder weniger stark mit Schwefelsäure angesäuert sind; 5. dass die Producte der Reaction, wenn nicht der Natur so doch der Menge nach, variiren. Von folgenden wurde die Bildung beobachtet: Harnstoff, Kohlensäure, Salpetersäure, salpetrige Säure, Oxalsäure, Ameisensäure und Ammoniak durch Zersetzung des Harnstoffes. Hierfür lassen sich folgende Gleichungen aufstellen. (Alte Formeln!):

$$\text{I. } 2.C_2NK + Mn_2O_7,KO + 6HO = C_2H_4,N_2O_2 + C_2O_4,(KO)_2 + KO,HO + Mn_2O_3HO$$
$$\text{II. } C_2NK + 2(Mn_2O_7,KO) + 2HO = NO_5,KO + C_2O_4,(KO)_2 + 2(Mn_2O_3,HO)$$
$$\text{III. } 2C_2NK + 5(Mn_2O_7,KO) + 6HO = 2(NO_5,KO) + 2[C_2O_4,KO)_2] + KO,HO + 5(Mn_2O_3,HO).$$

Ameisen- und Oxalsäure können als Derivate der Cyanwasserstoffsäure und des Cyans angesehen werden, welche das Nitril des ameisensauren, resp. oxalsauren Ammoniaks sind; ihre Bildung erklärt sich daher einfach durch die Einwirkung des Wassers auf das Cyanmolekül. Was das Ammoniak betrifft, so entsteht es durch secundäre Wirkung des freien Kalis (Gleichung I. und III.) auf Harnstoff, nach völliger Zersetzung des Chamäleons. (C. r. **89.** 115—17. [29.*] Dec. 1879.)

Berthelot, Ueber das *Kupferhydrür*. Antwort an Würtz. Vf. sucht die von Würtz (S. 70) gemachten Einwürfe gegen seine Untersuchung zu entkräften. (C. r. **89.** 1097 bis 1099. 29. Dec. 1879.)

Ad. Würtz, Ueber das *Kupferhydrür*. Replik gegen Berthelot (s. d. vor. Notiz). Vf. bleibt bei seiner Auffassung von der Existenz des Kupferhydrürs als einer besonderen chemischen Verbindung stehen u. beruft sich dabei abermals auf die Herstellung desselben mittels hydroschwefliger Säure (Schützenberger), sowie auf Analysen von Van der Burg (Maandblad **7.** 106.) (C. r. **90.** 22—24. [5.*] Jan. u. 118—19. [19.*] Jan.)

Arm. Gautier, Ueber die *Galläpfelgerbsäure*. Durch fractionirte Fällungen mittels Schwefelsäure und durch Dialyse hat Vf. die Tannine der Galläpfel von Mossul u. Aleppo in verschiedene nähere Bestandtheile zerlegen können. Die Formeln dieser Tannine sind: $C_{14}H_{10}O_9$ von Mossul und Aleppo, $C_{21}H_{16}O_{14}$ von Aleppo, $C_{21}H_{14}O_{13}$ von China. Die Glykose, welche man durch Hydratation dieser Tannine mittels Säuren erhält, ist das Spaltungsproduct eines besonderen Tannins, welches unter diesen Umständen Glykose und Ellagsäure giebt. (Bull. Par. [N. S.] **32.** 609. 25. Decemb. [28.* Novemb.] 1879. Paris, Soc. Chim.)

Ch. Gundelach, Farbstoffe aus *Nitrosodimethylanilin*. Durch Erhitzen desselben (1 Thl.) mit 2 Dimethylanilin wurde ein blauer und ein rother Farbstoff erhalten. Beide trennte man durch Lösen des Productes in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser und Neutralisiren mittels Natriumcarbonat. Der grössere Theil des blauen Farbstoffes schlägt sich nieder, der grössere Theil des rothen wird nach dem Ansäuern der Lösung durch Amylalkohol oder Chloroform ausgezogen. (Bull. Par. [N. S.] **32.** 483. 5. Dec. [18.* Juli] 1879. Paris, Soc. Chim.)

Pabst, Girard und **Dietz**, *Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Anilin oder dessen Derivate.* Verff. erhielten hierbei Farbstoffe, welche der Gruppe der Induline und Safranine angehören. (Bull. Par. [N. S.] **40.** 483. 5. December [18. Juli] 1879. Paris, Soc. Chim.)

W. H. Perkin, Ueber *Mauveïn und verwandte Farbstoffe*. (J. of the Chem. Soc. **35.** 717—33. Nov. 1879.)

E. Fischer und **W. Ehrhard**, Ueber die *Aethylderivate des Phenylhydrazins*. (Lieb. Ann. **199.** 325—33. C.-Bl. 1879. 373.)

Henry E. Armstrong und **W. A. Tilden**, Ueber die *Einwirkung von Schwefelsäure auf die Kohlenwasserstoffe* $C_{10}H_{16}$. (J. of the Chem. Soc. **35.** 733—60; Centralbl. 1879. 612. 725. London.)

P. Monnet, F. Reverdin und **E. Noelting**, Ueber *Dimethylnaphtylamin* u. *Naphtochinon*. In Fortsetzung ihrer Untersuchungen über die Oxydation der methylirten aromatischen Basen haben die Verff. reines Dimethylnaphtylamin, $N(C_{10}H_7)(CH_3)_2$, dargestellt, welches bereits von Landshoff beschrieben ist. Diese Verbindung bildet ein völlig farbloses Oel von eigenthümlichem aromatischen Geschmacke, ähnlich dem des Dimethylorthotoluidins, und siedet bei 265—266°. Verff. haben nicht beobachtet, dass es in diesem Zustande eine eigenthümliche Färbung mit Schwefelsäure und Eisenchlorid gebe, wie Landshoff berichtet. Die Erwartung, durch Oxydation dieses Körpers einen Farbstoff zu erhalten, hat sich bei Anwendung verschiedener Oxydationsmittel nicht erfüllt. Durch Behandlung mit Chromsäuremischung wurde ein in gelben Nadeln krystallisirender Körper erhalten, der alle Eigenschaften und Reactionen des *Naphtochinons* zeigte. Dies hat mit Hinblick auf die Arbeiten von Nietzky (**77.** 421 und **78.** 50) die Verff. zu dem Versuche veranlasst, Naphtochinon durch Oxydation von Naphtylamin mittels Kaliumdichromat und

Schwefelsäure zu gewinnen. Zu diesem Behufe wurde 1 Thl. Naphtylamin in 6 Thln. Schwefelsäure und 25 Thln. Wasser gelöst und darauf allmälig unter Abkühlen $2^1/_2$ Thle. gepulvertes Kaliumdichromat eingetragen. Nach Beendigung der Reaction wurde filtrirt, der Niederschlag abgepresst, über Schwefelsäure getrocknet und er sowohl wie das Filtrat getrennt mit Aether extrahirt. Der Aether hinterlässt beim Verdunsten Krystalle, welche bei 125° schmelzen und alle Eigenschaften des Naphtochinons besitzen. Ausser diesem entsteht bei der Oxydation des Naphtylamins noch eine braune, in den meisten Flüssigkeiten unlösliche Substanz und *Phtalsäure*, welche sich in dem durch Aether extrahirten Rückstande findet. Das Naphtochinon giebt mit Anilin und Dimethylanilin bei Gegenwart von Schwefelsäure schöne rothe und violette Färbungen, und mit Phenol und Resorcin Verbindungen, deren Lösung in Alkalien roth fluorescirend sind. (Bull. Par. [N. S.] **32**. 552—54. 15. Dec. 1879.)

F. R. Japp, Ueber α- und *β-Phenanthrencarbonsäure*. Die α-Säure, welche Vf. gemeinschaftlich mit Schultz gewann (**77**. 775), wurde rein dargestellt: Schmelzp. 266° (statt 260°); sie wurde aus kryst. sulfophenanthrens. Calcium erhalten durch Umwandlung desselben in das Na-Salz, Destillation mit Kaliumferrocyanür und Verseifung des Nitrites. Bei der Darstellung des obigen Ca-Salzes entstanden sehr dunkel gefärbte syrupartige Mutterlaugen. Diese wurden ebenso behandelt wie das krystallisirte Salz, in der Hoffnung, dass die entsprechende Phenanthrencarbonsäure sich leichter werde reinigen lassen als das syrupartige Sulfonat. Auf diese Weise erhielt man 80 g rohe Säure aus 2 kg käuflichem Phenanthren. Nach bedeutenden Schwierigkeiten gewann man schliesslich das Na Salz der Säure. Bei der Destillation mit Natronkalk wurde Phenanthren erhalten, welches man durch Schmelzp., Doppelpikrat und Chinon identificirte. Durch Oxydation mit Chromsäure in Essigsäure ward Phenanthrenchinon gebildet. — Vf. stellt die Salze der α- u. β-Säure behufs Vergleichung tabellarisch neben einander. Die α-Säure krystallisirt aus heissem Eisessig in farblosen gekrümmten Blättchen, Schmelzp. 266°. Die β-Säure krystallisirt in sternförmigen Gruppen, Schmelzp. 250—252°. Das α-Na-Salz krystallisirt mit $4H_2O$ in farblosen Blättchen, das β-Salz mit $5H_2O$ in rhomboidalen Tafeln; α-Ba-Salz: $7H_2O$, lange biegsame Nadeln; β-Na-Salz: $6H_2O$, lange zerbrechliche rechtwinklige Blätter. Schliesslich stellt Verf. theoretische Betrachtungen über die Constitutionsformel des Phenanthrens an, welches nach seiner Ansicht aus 3 Benzolkernen besteht, von denen jeder 4 C-Atome mit den beiden anderen gemein hat; Phenanthren muss deshalb aus Naphtalin durch Wiederholung desjenigen Processes abgeleitet werden können, durch welchen letzteres aus Benzol derivirt. (Chem. N. **40**. 286—87. 12. [2.*] Dec. 1879. London, Chem. Soc.)

O. Hesse, *Zusammensetzung und optisches Verhalten des Chinamins*. Die analytischen Daten stimmen am besten zu der Formel $C_{19}H_{24}N_2O_2$. Das modificirte Drehungsvermögen wurde für verschiedene Verhältnisse bestimmt und für $p = 2$ und $t = 15°$ gefunden, so dass dasselbe beträgt

bei Anwendung von 97 Volumproc. Alkohol	als Lösungsmittel	$[\alpha]_D = +104{,}50°$
„ „ „ Chloroform	„ „	$[\alpha]_D = +\ 93{,}50°$
„ „ „ Wasser u. 1 Mol. HCl	„ „	$[\alpha]_D = +116{,}03°$
„ „ „ „ „ 3	„ „ „	$[\alpha]_D = +117{,}18°$

Diese Versuche ergeben für 97 Volumproc. Alkohol eine wesentlich höhere Zahl, als Oudemans inzwischen für absoluten Alkohol gefunden hat. Die bezügliche Differenz wird jedenfalls daher rühren, dass das Drehungsvermögen der in Rede stehenden Substanz zunimmt, wenn zu absolutem Alkohol wenig Wasser hinzugefügt wird. Aehnliches wurde früher auch bei Chinin und anderen Alkaloiden beobachtet. Betreffs der chloroformischen Lösung ist anzuführen, dass das von Oudemans damit erhaltene Resultat mit dem des Vfs. übereinstimmt. Bei der salzsauren Lösung dagegen, welche auf 1 Mol. Alkaloid 1 Mol. Säure enthielt, hat er eine Zahl erhalten, die etwas grösser als die von Oudemans ermittelte ist, sich dagegen an die anschliesst, welche dieser Forscher bei Anwendung von Salpetersäure, Chlorsäure, Essigsäure und Schwefelsäure erhielt. (Lieb. Ann. **199**. 333—37. Nov. 1879.)

Ernst Schmidt u. **C. Faass**, Ueber das *Mercurialin*. Diese Base, welche Reichardt aus verschiedenen Varietäten von Mercurialis extrahirt hat, und welche die Zusammensetzung des *Methylamins* besitzt, ist, wie sich die Vff. überzeugt haben, mit diesem identisch. (Journ. Pharm. Chim. [4] 514. Dec. 1879.)

O. Hesse, Ueber die *Californische Orseilleflechte*. Diese wächst an der Meeresküste auf steinigem Boden; sie bildet nach Lauer eine neue Species: Roccella frutectosa, Lauer, welche zwischen R. tinctoria und fuciformis steht. Vf. ist mehr geneigt, sie für eine Varietät der R. fuciformis zu halten, was auch mit dem chemischen Verhalten übereinstimmt. Sie enthält nämlich neben sehr geringen Mengen *Roccellsäure* als Chromogen nur *Erythrin*, $C_{20}H_{22}O_{20} + (1^1/_2{-}1)H_2O$, welches bei Zersetzung durch Alkohol in Wesentlichem Pikroerythrin und Orsellinsäureäther giebt, und optisch inactiv ist. (Lieb. Ann. **199**. 338—41. Nov. 1879.)

Hanriot u. **Doassens** haben aus der *Wurzel von Thalictrum macrocarpum* einen krystallinischen Körper ausgezogen, den sie *Thalictrin* nennen und welcher sehr bedeutende toxische Eigenschaften besitzt, ähnlich dem Curare. (Bull. Par. [N. S.] **32**. 610. 25. Dec. [28.* Nov.] 1879. Paris, Soc. Chim.)

7. Analytische Chemie.

Carl von Norden, Beiträge zur *quantitativen Spectralanalyse.* 1. Ueber eine am Hüfner'schen *Spectrophotometer* angebrachte Vereinfachung; 2. über die Feststellung der Concentration einer Normallösung; 3. Versuche mit Oxyhämoglobin aus Hunde-, Meerschweinchen- und Rattenblut. (Z. für phys. Chem. **4**. 9—35. Jan. [19. Nov. 1879.] Tübingen, Hüfner's Labor.)

W. H. Perkin, Ueber die *Analyse stickstoffhaltiger organischer Körper.* Die Substanz wird im Sauerstoffstrome verbrannt und zur Absorption der salpetrigen Gase sechs bis sieben Zoll Kaliumchromat im Rohre vorgelegt. Dies eignet sich besser als frisch reducirtes Kupfer, welches sehr hygroskopisch ist und Wasserstoff occludirt, und als Silber, welches eine sehr hohe Temperatur verlangt. Das Chromat muss frei von überschüssigem Alkali sein, dagegen ist eine Spur von Dichromat nicht schädlich. Das Salz wird gröblich gepulvert oder granulirt, indem man seine Lösung unter beständigem Rühren zur Trockne dampft; man kann auch Bimstein mit der Lösung des Salzes getränkt anwenden. Bei der Verbrennung wird es stets auf dunkler Rothgluth erhalten. Wie oft das Salz benutzt werden kann, hat Vf. nicht festgestellt. Das Chromat absorbirt auch die schweflige Säure, hält Joddämpfe nicht zurück, aber kann vielleicht bei chlor- und bromhaltigen Substanzen mit Vortheil benutzt werden. (Chem. N. **40**. 308. London, Chem. Soc.)

S. Pickering, Ueber die *Einwirkung von Jod auf unterschwefligsaures Natron.* Bestimmung der Manganoxyde und des Kaliumdichromates. In einer früheren Mittheilung hat Vf. die Bunsen'sche Titrirmethode dahin abgeändert, dass er die Probe in überschüssiges Jodkalium bringt, schwach ansäuert und das frei gemachte Jod mit unterschwefligs. Natron titrirt. Auf diese Weise erhält man etwas höhere Resultate, als wenn man nach der ursprünglichen Methode die Oxyde mit Salzsäure kocht und das frei gemachte Chlor in Jodkalium destillirt. Verf. hat die Reaction eingehend studirt und theilt folgende Daten mit.

Wenn Jod und Natriumhyposulfit in warmer Lösung aufeinander einwirken, so geht die Reaction

$$4J_2 + Na_2S_2O_3 + 5H_2O = 2NaHSO_4 + 8HJ$$

neben der gewöhnlichen

$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2NaJ$$

her. Bei 52° werden 3,9 p. c. J, bei 0° 1,84 p. c. zur Bildung von Sulfat verbraucht. Verdünnung erhöht die Bildung von Sulfat sehr wenig. Ein Ueberschuss von Jodkalium ist ohne Wirkung. Verdünnte Jodlösungen ändern sich innerhalb vier Tagen nicht, weder im Dunkeln noch im zerstreuten Tageslichte. Innerhalb gewisser Grenzen ist die Menge des sofort abgeschiedenen Jodes proportional der zugesetzten Säure, aber die Säure ist ohne Einfluss auf das relative Verhältniss, in welchem die beiden oben genannten Substanzen aufeinander einwirken. Es macht keinen Unterschied, ob man die Jodlösung zu dem überschüssigen Hyposulfit setzt oder umgekehrt; wenn übrigens Salzsäure zugegen ist, so nimmt die Bildung von Sulfat zu. Vf. bespricht die verschiedenen Apparate, die zur Ausführung der Bunsen'schen Methode benutzt werden. Er empfiehlt zur Austreibung des Chlors einen kleinen Kolben mit Trichterrohr und zur Absorption drei mit Jodkalium beschickte Flasche. Spuren von Chlor werden selbst nach sehr langem Sieden von der sauren Flüssigkeit zurückgehalten. Wenn unverdünnte Säure angewendet wird, so giebt die Bunsen'sche Methode mit der obigen übereinstimmende Resultate. Bei der Bestimmung des Kaliumdichromates erhielt man aber auch mit unverdünnter Säure ein Deficit von Chlor. Wenn Chlorwasser verdünnt und erhitzt wird, so tritt in Folge der Bildung von Salzsäure ein Chlorverlust ein; der Verlust beginnt schon bei niedriger Temperatur. Dies genügt vielleicht zur Erklärung des Deficits. Da des Vf's. Modification für Manganerze wegen des Eisengehaltes nicht anwendbar ist, so muss man die Bunsen'sche Methode unter Einhaltung der angedeuteten Vorsichtsmaassregeln anwenden. (Chem. N. **40**. 261 bis 262. 28. [20.*] Nov. 1879. London, Chem. Nov.)

A. Stromeyer, *Bestimmung des Stickstoffs.* Nach Mohr verdampft man das in Salzs. aufgefangene Ammoniak zur Trockne, löst und titrirt das Chlor mit Silber. Vf. erhielt beim Eindampfen einen stark roth gefärbten Rückstand. Der Uebelstand kann vermieden werden, wenn man die salzsaure Lösung in einer Platinschale im Wasserbade vollkommen eintrocknet, wieder in Wasser aufweicht und mit einer zur Zersetzung des zu erwartenden Salmiaks mehr als hinreichenden Menge kohlensauren Natrons versetzt, abermals eintrocknet und gelinde glüht. Beim Auflösen in Wasser bleibt viel Kohle zurück, die filtrirte Lösung ist aber ganz farblos und lässt sich, nachdem sie vorsichtig mit Salpeter-

säure neutralisirt worden ist, ohne Anstand nach Mohr titriren. (Corr.-Bl. d. Ver. anal. Chem. 1879. Nr. 21; Arch. Pharm. [3.] 15. 532—33. Dec. 1879.)

John Jewett, Einfluss der Essigsäure bei der *Abscheidung des Eisens als basisches Acetat von Mangan, Zink, Cobalt und Nickel.* (Chem. News. **40.** 273—74. 5. Dec. 1879.)

G. Vulpius, Prüfung von *Ferrum Hydrogenio reductum.* Man digerirt eine gewogene Menge Ferrum reductum während einer Stunde mit einem Ueberschusse einer schwach sauern Kupfersulfatlösung von bekanntem Gehalte, giesst durch ein Filter in ein tarirtes Kölbchen, spült etwas mit destillirtem Wasser nach, bringt zum Filtrat einen Ueberschuss von reinem Eisenpulver und, nachdem das Kupfer metallisch ausgefällt, 10 p. c. der Flüssigkeitsmenge reine concentrirte Schwefelsäure und erwärmt bis zur völligen Lösung des Eisenüberschusses, wobei nur das ausgefällte Kupfer ungelöst zurückbleibt, welches rasch ausgewaschen, getrocknet und gewogen wird. Sein Gewicht von dem Gewichte des in sämmtlichem ursprünglich benutzten Sulfate enthaltenen Kupfers abgezogen, giebt natürlich als Rest diejenige Kupfermenge, welche bei der Digestion mit dem Ferrum reductum durch das in diesem enthaltene metallische Eisen ausgefällt worden war, und hieraus erfahren wir mit Benutzung der Aequivalentgewichtsverhältnisse zwischen Eisen und Kupfer sofort den Gehalt unseres sogenannten reducirten Eisens an unoxydirtem Metall. Hat man ursprünglich genau 1,0 g Ferrum reductum in Arbeit genommen, so geben die aus dem Kupfer berechneten Centigramme Eisen direct den Procentgehalt des reducirten Eisens an. (Arch. Pharm. [3.] **15.** 508—14. Dec. 1879. Heidelberg.)

Millot, *Bestimmung des Zinks auf galvanischem Wege.* Das gelöste Zinksalz wird durch Kali gefällt und der Niederschlag durch überschüssiges Kali wieder gelöst. Der durch den elektrischen Strom erzeugte Niederschlag von Zink ist sehr zusammenhängend und die Fällung rasch. Es darf kein Ammoniak vorhanden sein, weil sonst der positive Pol angegriffen wird und ein Niederschlag von Platinschwarz am negativen Pole entsteht. Die Ausfällung erfolgt rascher bei Gegenwart überschüssigen Kalis, als wenn man Cyankalium anwendet; auch wird im letzteren Falle das Platin immer etwas angegriffen. (Bull. Par. [N. F.] **32.** 482. 5. Dec. [18.* Juli] 1879. Paris, Soc. Chim.)

Hanns v. Jüptner, Zu *Volhard's Silbertitrirmethode.* Ein Referat über dieselbe, gestützt auf eine eingehende Prüfung, welche ergeben hat, dass die Resultate bei einiger Uebung auf halbe Tausendtheile genau sind, und dass die Ausführung eine sehr einfache ist. (Oest. Zeitschr. **28.** 33—35 folgd. 17. Januar.)

J. Lefort, Bemerkungen über den *Gebrauch des Smithson'schen galvanischen Elementes* (Gold und Zinn) *zum Nachweis des Quecksilbers*, besonders in *Mineralwässern.* (C. r. **90.** 141—43. [19*] Jan.)

G. A. Berchelmann, Falsche *Prüfung des Kirschwassers.* Beim Einkauf von Kirschwasser (Spirit. Cerasor.) wird von vielen Käufern, namentlich Franzosen, darauf gesehen. dass dasselbe mit Guajakholz blau gefärbt wird, welches die Aechtheit beweisen soll. Diese Reaction ist absolut nicht maassgebend, da es sehr feines Kirschwasser giebt, welches von Guajakholz nicht blau gefärbt wird. Die Eigenschaft des Kirschwassers, mit Guajakholz blau zu werden, rührt von einem Kupfergehalte her, welcher aus den alten kupfernen, schlecht verzinnten Destillirapparaten stammt; während in gut verzinnten Gefässen gebranntes diese Eigenschaft nicht besitzt. (Arch. Pharm. [3.] **15.** 517. Dec. 1879.)

C. Philipps, Untersuchung eines *Brunnenwassers auf die bei der Leuchtgasfabrication vorkommenden Abfallstoffe.* (Arch. Pharm. [3.] **15.** 526—30. Dec. 1879.)

N. Gerber und **P. Radenhausen**, *Analyse der Milch.* Die Verff. machen darauf aufmerksam, dass das Abmessen der Milch keine ganz genauen Resultate giebt und dass auch bei Bestimmung des Gesammtrückstandes das Eintrocknen der mit Alkohol oder Essigsäure coagulirten Milch genauere Resultate gäbe, als das Eintrocknen der Milch mit Sand. Die Bestimmung der Albuminate soll am besten vor sich gehen durch Fällen mit Kupfervitriol, Neutralisiren mit Natronlauge und Entfetten des erhaltenen Coagulums. Der Milchzucker wird titrirt und zwar mittels Fehling'scher Lösung, die auf Milchzucker eingestellt ist. Endlich legen die Vff. noch grossen Werth auf die physikalische Untersuchung der Milch, dabei constatirend, dass ihnen das Feser'sche Lactoskop ungenügende Resultate gegeben habe. (Schweiz. Zeitschr. f. Pharm. 1879. 37; Arch. Pharm. [3.] **15.** 530—31. December 1879.)

J. O. Hirschfelder, Ueber eine colorimetrische Methode zur *Bestimmung der Gallensäuren und des Gallenfarbstoffs.* Vf. bestimmte an Lösungen gallensaurer Salze von bekanntem Gehalte den Verdünnungsgrad, bei welchem dieselben eben noch eine erkennbare Reaction mit Schwefelsäure und Zucker nach der Neukomm'schen Modification geben. Er fand „Endreaction“ bei einem Gehalte von 1,215 mg glykocholsaurem Natron in 10 cm, entsprechend 1,0 mg Cholsäure. In derselben Weise wurde die Endreaction des Bilirubins mit Salpetersäure zu 1,43 mg in 100 ccm ermittelt. 18 menschliche Gallen, nach diesem Verfahren untersucht, ergaben sehr verschiedene Werthe von 0,58—5,52 p. c. Cholsäure und 0,143—5,36 p. c. (!) Bilirubin. Einigermassen erklärlich sind die Verschiedenheiten durch die sehr schwankende Concentration der Gallen. In der Mehrzahl der Fälle ist der

Wassergehalt, sowie die Menge der organischen und unorganischen Substanz bestimmt. Ueber die Abstammung der Galle ist nichts bemerkt. Constantere Zahleu ergab die Hundegalle. Im Mittel von 3 Versuchen ergab sich in 100 Thln. 19,04 feste Substanz, wovon 17,23 organisch und 1,81 unorganisch. 10,25 Cholsäure, 0,173 Bilirubin. (Amer. Journ. of the med. sc. **155**. 120. Med. C.-Bl. **18**. 14. Jan.)

Einheitliche Methoden *zur Untersuchung der Zuckerrübe und der Abfälle bei der Zuckerfabrication.* (Nach d. Commiss. Berichte des Vereines ostböhm. Zuckerfabrikanten.) Der umfassende Bericht berücksichtigt I. Die *Unters. der Rübe*, deren Zuckergehalt nach Scheibler durch Auslaugen des Breies mit Alkohol zu bestimmen sei. Ueberdies sei bis auf Weiteres auch die Zuckerbestimmung des Saftes nach der allg. üblichen Methode vorzunehmen. Zur Reduction des Zuckergeh. im Safte auf jenen der Rübe ist (nach einem Zusatzantrage von J. V. Divis) in die bez. Gleichung $C = \frac{P\ S}{100}$ für S der Werth von 93 einzusetzten, der sich aus einer grossen Versuchsreihe für Ost-Böhmen als den normalen Saftgehalt ausdrückend ergiebt. — II. Die *Unters. der ausgelaugten Diffusionsschnitzel.* — III. Die *Bestimmung der Zuckermenge*, die mit dem Diffusionswasser verloren geht. Hierzu wird directe Prüfung der Wässer unter Anwendung von 400 mm langen Polarisationsröhren, erst in zweiter Reihe Concentriren der Wässer auf ein Dritttheil und Prüfen in gew. Polarimetern empfohlen. Für die Temperatur des Diffusionswassers ist eine Correctur nach folgender von **Ed. Mategczek** (für reine Zuckerlösungen) zusammengestellter Tabelle einzusetzen:

Temp. in °R.	Zuzuaddirende Sacch. p. c.	Temp. in °R.	Zuzuaddirende Sacch. p. c.	Temp. in °R.	Zuzuaddirende Sacch. p. c.	Temp. in °R.	Zuzuaddirende Sacch. p. c.
14	0,00	24	0,82	34	1,99	44	3,29
15	0,07	25	0,92	35	2,08	45	3,44
16	0,14	26	1,10	36	2,18	46	3,58
17	0,22	27	1,16	37	2,31	47	3,73
18	0,31	28	1,22	38	2,45	48	3,88
19	0,39	29	1,33	39	2,58	49	4,04
20	0,47	30	1,44	40	2,71	50	4,19
21	0,55	31	1,56	41	2,86	51	4,35
22	0,64	32	1,67	42	3,00	52	4,50
23	0,73	33	1,83	43	3,15	53	4,66

IV. *Bestimmung des Zuckers im Schlamme.* — V. *Bestimmung des Invertzuckers* bei der Spodiumfiltration. (Listy chem. **4**. 1—9. Oct. 1879.)

8. Technische Chemie.

Massenez, Ueber die *Entphosphorung des Roheisens.* Vortrag, gehalten in der Generalversammlung des technischen Vereins für Eisenhüttenwesen in Düsseldorf am 14. Dec. 1879, mit daran sich schliessender sehr lebhafter Debatte. (Westf. Ztg.; Oesterr. Z. **28**. 11. Januar.)

Jos. v. Ehrenwerth, Ueber die *Entphosphorung des Roheisens.* Vortrag, gehalten auf der Versammlung der Berg- und Hüttenmänner im Oesterr. Ingenieur- u. Architekten-Vereine am 23. Dec. 1879. (Oesterr. Ztschr. **28**. 27. 10. Jan.)

Franz Kupelwieser, Studien über den *Einfluss der Entphosphorung des Roheisens auf die Entwickelung der Eisenindustrie.* Nach den neuesten Daten, welche über die Resultate veröffentlicht wurden, die unter Anwendung des Thomas-Gilchrist'schen Entphosphorungs-Processes in Hoerde erreicht worden sind, erscheint es zweifellos, dass die bisherigen Verhältnisse in den Eisen producirenden Ländern wesentlich verrückt werden. Es ist nun nicht nur möglich geworden, aus weissem Roheisen, welches reich an Phosphor ist, weiches Flusseisen von vorzüglicher Qualität und voraussichtlich auch Stahl von gleicher Qualität zu erzeugen, sondern sogar auch sehr wahrscheinlich; dass die Gestehungskosten sich nicht allein nicht höher als bei den bisher in Anwendung stehenden Verfahren, sondern sogar niedriger stellen dürften. Dies wird vom Vf. näher ausgeführt. (Oest. Z. **28**. 1—3. 3. Januar. Leoben.)

J. J. Herz, *Galvanisches Vermessingen.* 84 g Natriumdicarbonat, 54 g Chlorammonium und 13 g Cyankalium werden in 2 l Wasser gelöst; und dann in ein Gefäss gegossen, dessen innere Wände allseitig mit Messingblech bedeckt sind, ausserdem hängt man ein Messingblech ein. Letzteres wird mit dem negativen, ersteres mit dem positiven Pole verbunden und der Strom 1 Stunde lang durchgeleitet. So ist das Bad zum Gebrauche

fertig, indem man die Gegenstände statt des negativen Bleches einhängt. (Pol. Journ. **235.** 47—48. Anf. Januar.)

J. V. Divis, Vorläufige Mittheilung über *eine schnelle und annähernd richtige Prüfungsweise der Rübe.* Bekanntlich enthält die Rübe gegen 80 p. c. Wasser; neben diesem ist am reichlichsten der Zucker vertreten (mit 10—18 p. c.). Dabei ist der Zucker der dichteste (1,6) Bestandtheil; die Proteïnstoffe haben eine Dichte von beiläufig 1,3, die Fette sogar nur 0,91—9,95. Die Dichte der Zellensubstanz nähert sich jener des Zuckers, doch ist deren Menge im Vergleich zum Zucker sehr untergeordnet, wie überhaupt die Nichtzucker höchstens 6% der Rübe ausmachen. Es erscheint somit die Dichte der Rübe am meisten abhängig von deren Zuckergehalte. Vf. schlägt daher vor, als Vorprüfung beim Einkaufe eine Dichtenbestimmung der Rübe vorzunehmen und zwar in analoger Weise, wie dies von Fresenius u. Fr. Schulze (J. pr. Ch. **51.** 436.) für die Kartoffelprüfung vorgeschlagen wurde. Vf. verwendet zu dem Zwecke fünf Kochsalzlösungen verschiedener Concentration (6—10° Balling) und lässt je 6 Stück der zu prüfenden, geköpften Rübe diese Lösungen — mit der schwächsten beginnend — passiren, bis jene Lösung erreicht ist, in welcher die Rübe eben noch schwebt. Mehrere Hundert Versuche, auf des Vf. Veranlassung von **J. Bata** und **F. Vampera** ausgeführt, führten zu der Erkenntniss, dass eine Rübe, deren Saccharimeteranzeige 14, die Polarisation 11 und der Nichtzuckergehalt 3 beträgt (normale Zusammensetzung der Rüben der Versuchsstätte) der Lösung von 8° Ballg. entspricht, während schlechtere Rüben in dieser Lösung obenanschwimmen und bedeutend besser rasch zu Boden sinken. Eine höchst seltene Ausnahme machen nur stark holzige und saftarme Rüben, welche selbst bei hoher Polarisation (über 11) in der Lösung von 8° Ballg. obenauf schwimmen. – Auf Grund dieser Vorprüfung wird über die Zulässigkeit der Rübe zum Ankaufe entschieden. Bei ungünstigem Resultate und der Sicherheit wegen noch eine Prüfung mit dem Saccharimeter vorgenommen, welche aber fast ausnahmslos die ersten Resultate bestätigt. (Listy chem. **4.** 100—109. Prelouc. Januar.)

K. C. Neumann, Ueber die *Prüfung der Rübe mit dem Scheibler'schen Apparate.* (Listy chem. **4.** 108—15. Januar.)

Franz Sachs, Untersuchungen über den *Saftquotienten der Zuckerrübe.* (Ztschr. des Ver. für Rübenz.-Ind. **16.** 1127—37. Dec. 1879.)

N. A. Bunge, Die *chemische Natur der Rübengallerte.* (Ztschr. des Ver. für Rübenz.-Ind. **16.** 1137—44. Dec. 1879.)

K. Preis, Ueber die *Einwirkung von Salzsäure auf Spodium.* Von der Ansicht ausgehend, dass der beim Ausglühen des Spodiums sich bildende fremde (d. h. von adhärirenden organischen Stoffen stammende) Kohlenstoff die Poren des Spodiums verstopfe und in dieser Weise dessen Wirkungswerth herabdrücke, schlug seiner Zeit Hodek vor, das Spodium behufs Wiederbelebung mit bis dahin ungewohnten Mengen von Salzsäure (10 bis 15 p. c.) auszukochen. Die angeblich überraschend günstige Wirkung erklärt H. dahin, dass durch die erwähnte Behandlung die oberste, dem Spodium anliegende Schicht von Calciumcarbonat entfernt und so der fremde Kohlenstoff blossgelegt, bez. abgeschieden wird, während die Poren des Spodiums eben hierdurch aufgelockert würden. Es wurde hiergegen der Einwand erhoben, dass bei Verwendung so grosser Salzsäuremengen auch ein beträchtlicher Theil von Calciumphosphat gelöst und dadurch das Spodium selbst angegriffen würde. Auf des Vf's. Veranlassung untersuchte daher **Sehnal** das Verhalten von viel Salzsäure gegen Spodium und gelangte zu dem Resultate, dass bei Verwendung von 10 bis 20 Gewthln. 18 procent. (1,098) Salzsäure auf je 100 Gewthle. Spodium dieses nur sehr geringe Verluste an Calciumphosphat (bei 10 p. c. Salzs. nur Spuren, bei 20 p. c. Salzs. 0,02 p. c. P_2O_5) erleidet, die von Hodek vorgeschlagene Methode daher sehr beachtenswerth sei. (Listy chem. **4.** 68—70. Dec.)

J. Simáček, Ueber die *böhmischen Weine.* (Listy chem. **4.** 76—78. Dec.)

Victor Griessmayer, Rundschau *auf dem Gebiete der Brauerei.* Forts. von **79.** 537. 1. Eine *moderne Brauerei* in London. 2. *Mittel gegen Schleimgährung.* Dafür wird *Hyssop* empfohlen. 3. Zur *Bestimmung der Phosphorsäure im Biere.* Zusammenstellung bekannter Methoden. 4. *Umwandlungsproducte* der Stärke von **H. Brown** u. **J. Heron** (**79.** 582. 724.) (Polyt. Journ. **234.** 472—77. Ende Dec. 1879. und **235.** 62—68. Anf. Jan.)

Fr. Chodounsky, *Notizen aus der Brauerpraxis.* (Listy chem. **4.** 70—73. Dec.)

M. Brejcha, Ueber die *physikalischen Veränderungen des Malzes beim Brauen.* Mit 2 Tafeln mikroskopischer Abbildungen. (Listy chem. **4.** 104-8. Januar.)

Franz R. v. Höhnel, Zur *Unterscheidung der Farbehölzer:* Blauholz, Rothholz, Fernambuk-, Sappan- und Coulteriaholz, Santelholz, Camwood, Fustik, Sauerdorn, Fisetholz. (Polyt. Journ. **235.** 74—79. Anf. Januar.)

Ueber die Druckkräfte in Stammorganen,

von

JOSEF BOEHM.

Von der Ueberzeugung durchdrungen, dass die in der Wissenschaft bekannten Beobachtungen und Versuche nicht ausreichen, um sämmtliche Erscheinungen des sogen. Thränens u. Blutens der Pflanzen genügend zu erklären, dass dies aber der Fall wäre, wenn durch Experimente bestimmt constatirt werden könnte, dass die Stammtheile eben solche, durch diosmotische Processe bedingte Druckkräfte enthalten wie die Wurzeln, fand sich PITRA veranlasst, durch Versuche die Richtigkeit seiner Vermuthung oder deren Grundlosigkeit zu erweisen.* Von vornherein sei nicht einzusehen, warum die Stammorgane, in welchen bestimmte Gewebe reich an Reservestoffen sind, nicht ebenfalls diosmotische Druckkräfte entwickeln sollen, und in der That sprächen einige Beobachtungen älterer Forscher zu Gunsten der in der gestellten Frage enthaltenen Vermuthung. „Dass auf dem Wege der Versuchsreihe, wie selbige bis jetzt ausgeführt wurde, keine entscheidenden Resultate erzielt werden konnten, hielt ich für gewiss, deshalb arbeitete ich nur mit abgeschnittenen belaubten und unbelaubten Stammtheilen".

Die ersten günstigen Resultate erhielt PITRA bei Versuchen mit belaubten Zweigen, welche vertical und die Spitzen nach unten so unter Wasser gebracht wurden, dass sich nur die dickeren, mit einem Kautschukschlauche u. einer Steigröhre versehenen Enden über dem Wasserspiegel befanden. Diese Versuche wurden vom 19. Mai bis 2. Juli (nach russischer Zeitrechnung) durchgeführt. Das Bluten erfolgte öfters schon nach 20 Stunden (Betula alba, Prunus Cerasus), spätestens aber am 2. Tage (Pinus silvestris, Pyrus communis, Quercus Robur). — Im Laufe des Juni und Juli durchgeführte Versuche mit entblätterten und mit Fruchtzweigen und solchen mit Frühlingstrieben schienen zu beweisen, „dass die Blätter nur schwache oder gar keine, die Stammorgane aber gar nicht unbedeutende Druckkräfte enthalten. Belaubte Zweige bewerkstelligen den Saftdruck wohl rascher und kräftiger, es ist dies aber wahrscheinlich dadurch bedingt, dass die Blätter vermöge ihrer Organisation zwar Wasser aufsaugen können, den Abfluss des Saftes jedoch nicht gestatten, oder bedeutend erschweren". — Auch bei diesen Versuchen erfolgte der Safterguss bisweilen schon nach 20 Stunden, bei einem entblätterten Zweige von Betula aber erst nach 17 Tagen.

Ganz gleichartige Resultate wie die vorhergehenden lieferten auch Versuche mit mehrjährigen, blatt- und knospenlosen, 11,5 bis 23 cm langen Aststücken (von Betula, Prunus, Quercus und Salix), wenn dieselben ganz oder doch theilweise entrindet und ihrer Korkhülle mehr oder weniger vollständig beraubt wurden. Die nach unten gekehrten Schnittflächen der völlig unter Wasser getauchten Aststücke wurden in der Regel mit Kautschuk oder Collodium verschlossen, nur bei zwei Versuchen Nr. 24 u. 25, mit Prunus) „blieben die zur Wasseraufnahme bestimmten Schnittflächen unbedeckt". Versuche mit Zweigstücken, welche wohl von ihrer Korkhülle befreit, nicht aber theilweise oder vollständig entrindet waren, blieben resultatlos. Zu drei Versuchen (Nr. 27, 28 und 29) wurden völlig entrindete Aststücke verwendet. — Einer von diesen Versuchen (Nr. 27, mit Salix alba) wurde am 15. März, drei Ver-

* Versuche über die Druckkräfte der Stammorgane bei den Erscheinungen des Blutens und Thränens der Pflanzen. Jahrbücher für wissensch. Botanik. 11. 1877. 437—530.

suche (Nr. 18, 19 u. 20, mit Betula) wurden im April, und die übrigen acht (mit Betula, Prunus und Quercus) in den Monaten Juni und Juli begonnen. Die grösste Steighöhe wurde bei dem Versuche Nr. 22 mit einem mindestens 5jährigen Aststücke von Betula (230 mm lang und 8 mm dick), aber erst nach 40tägiger Dauer (vom 7. Juni bis 17. Juli) erzielt. Das Bluten begann in diesem Falle aber erst nach drei Wochen.

Zu den bei dieser Versuchsreihe erhaltenen Resultaten bemerkt Pitra unter Anderem: „In Betreff des Zeitraumes, welcher von der Zeit der Aufstellung des Versuches bis zum Beginne des Saftsteigens verstreichen musste, ist überhaupt zu bemerken, dass derselbe fast durchwegs ziemlich bedeutend ist. Ich erkläre dieses durch die noch mangelhafte Art der Ausführung der Versuche; es kann dabei eine ungenügende Wasseraufnahme vorkommen, oder der Saft wird ungenügend gehalten; vieleicht spielen dabei auch die in den Aststücken vorhandenen Gase eine Rolle, welche die Wege des Saftes mehr oder weniger versperren, oder die letzteren werden durch aufgequollene und unlösliche Substanzen theilweise ausgefüllt. Dass bei dem Versuche 19 der Anfang des Saftsteigens nach 30 Stunden erfolgte, zeigt, dass wenigstens in diesem Falle ein ziemlich rascher Verlauf des Processes erhalten war, und also, wenn bei anderen Versuchen eine Verlangsamung desselben geschah, dieses wahrscheinlich mit Nebenumständen in Zusammenhang zu bringen ist“.

Bei dem Umstande, dass ich durch meine schon vor fast zwei Decennien begonnenen Untersuchungen den von urtheilscompetenten Fachmännern unanfechtbaren Nachweis geliefert zu haben glaube, dass die durch Transpiration eingeleitete Wasserbewegung in den Pflanzen ein durch Druckdifferenzen in den benachbarten Hohlräumen bedingter Filtrationsprocess ist und dass hierbei diosmotische Kräfte gar nicht oder nur in sehr untergeordnetem Grade in Betracht kommen, mussten mich Pitra's Versuche begreiflicher Weise in hohem Grade interessiren. Ich habe im Laufe der letzten zwei Jahre dieselben in der eingehendsten Weise und unter mannigfachen Variationen wiederholt und, wie es einem so gewissenhaften Forscher gegenüber gar nicht anders zu erwarten war, die angeführten Thatsachen bis in die kleinsten Details bestätigt gefunden. Den von Pitra aus den Erscheinungen gezogenen Schlüssen kann ich jedoch nicht beipflichten. Der Safterguss ist bei diesen Versuchen nicht durch osmotische Kräfte, sondern einerseits durch die Beschaffenheit der in den Zellen und Gefässen der frischen Zweige enthaltenen Luft u. andererseits durch die in denselben während des Versuches entbundenen Gase bedingt.

Wenn durch irgend welche Kräfte aus einem unversehrten Aststücke „Saft“ gepresst wird, so ist wohl ohne Weiteres klar, dass derselbe zunächst aus den Gefässen stammt. In meiner Abhandlung über die Function der vegetabilischen Gefässe (Bot. Ztg. 1879. Nr. 15 und 16) habe ich nachgewiesen, dass die Gefässe der meisten Stammpflanzen auch während der intensivsten Transpiration theilweise mit Flüssigkeit erfüllt sind. Werden Zweigstücke solcher Pflanzen von geeigneter Länge von einem Ende aus mit Luft injicirt, so fliesst aus der entgegengesetzten Schnittfläche Saft aus. Im Wesentlichen geschieht dasselbe, obwohl nicht in so auffälliger Weise, bekanntlich auch dann, wenn die zwischen die Wassertröpfchen eingeschlossenen Luftbläschen eine grössere Tension bekommen, als die der äusseren Atmosphäre. Die Saftmenge aber, welche sich bei Pitra's Versuchen unter günstigen Umständen, selbst bei ziemlich bedeutendem Gegendrucke in den Steigröhren ansammelt, ist unvergleichlich grösser als die, welche in den Gefässen des betreffenden Zweiges überhaupt enthalten sein konnte. Die Versuche gelingen ferner auch mit Zweigen solcher Pflanzen, welche in den ausgebil-

deten Gefässen nur Luft enthalten (z. B. Quercus). Es ist daher klar, dass bei PITRA's Versuchen die Zweige nur dann bluten können, wenn sie früher und gleichzeitig in der Lage sind, Wasser aufzusaugen. Nach PITRA's Ansicht wird dies, sowie bei blutenden Wurzeln, durch diosmotische Kräfte bedingt. Aus den in der eben angeführten Abhandlung beschriebenen Versuchen geht jedoch mit Evidenz hervor, dass dies durch die in den Hohlräumen enthaltenen Gase (in Folge ihrer geringen Tension und indem sie von Wasser absorbirt werden) verursacht ist. Aber abgesehen davon, ist es auch aus anderen Gründen zweifellos, dass die Wasseraufsaugung von unter Wasser getauchten Zweigen nicht durch osmotische Kräfte veranlasst sein kann. PITRA hat gewiss Recht, wenn er als die endosmotisch wirksamste Substanz, welche in gewissen Stammzellen enthalten ist, die Stärke betrachtet. Diese wird aber in lebenden Zellen bei Abschluss von Sauerstoff jedenfalls nur in sehr geringer Menge gelöst. PITRA meint wohl, „dass durch die obere Schnittfläche des Aststückes diesem so lange, bis das Saftsteigen eintritt, aus der Luft hinreichende Mengen von Sauerstoff geboten werden.“ Bei Pflanzen mit saftführenden Gefässen ist dies aber schon a priori nicht sehr wahrscheinlich, und der über jeden Zweifel erhabene Beweis gegen die Richtigkeit dieser, auch von anderen Forschern getheilten Ansicht wird durch die Thatsache geliefert, dass bei geringelten Stecklingen zahlreicher Dicotylen (welche in der Markscheide keinen Weichbast besitzen und zur Individualisirung sehr disponirt sind), z. B. Salix fragilis, an dem abgeringelten unteren Ende nicht nur die Bildung von Nebenwurzeln, sondern auch die Lösung der Stärke unterbleibt, wenn dasselbe unter Wasser getaucht und gegen Lichteinfluss geschützt wird.* Die Substanzen jedoch, welche in bestimmten Zellen der Zweige bereits bei Beginn der Versuche in der einer osmotischen Wirkung fähigen Form vorhanden waren, hatten schon längst, als die Zweige oder Aststücke noch mit der Mutterpflanze in Verbindung waren, Gelegenheit, ihr Wasserbedürfniss vollkommen zu befriedigen.

Bei PITRA's Versuchen ist aber nicht nur die Wasseraufsaugung, sondern auch das „Bluten“ der Zweige durch Gasdruck bedingt. Dass dieser in letzterem Falle dem der äusseren Atmosphäre gegenüber positiv sein muss, ist ebenso selbstverständlich, wie die directe Bedingung seines Zustandekommens: es muss frisches Gas erzeugt werden. Ursache der Gasentbindung sind aber bei den in Rede stehenden Versuchen theils die lebenden Zellen der Zweige, theils die organisirten „Fermente“ der Buttersäuregährung.

In den Abhandlungen über die Respiration von Land- und Wasserpflanzen habe ich nachgewiesen**, dass Blätter und Zweige in sauerstofffreien Medien, unter continuirlicher Abscheidung von Kohlensäure, kürzere oder längere Zeit fortleben***, und ich habe dieses Verhalten auf dieselbe Ursache zurückgeführt, durch welche zweifellos die Function der Hefezellen bedingt ist†. Aus meiner Abhandlung über die Zusammensetzung der „Holzluft“†† ist weiter zu ersehen, dass die späteren Portionen der Gase, welche aus lebenden, unter Wasser eingesenkten Zweigen gesaugt werden, grösstentheils aus in Folge „innerer Athmung“ gebildeter Kohlensäure bestehen. — Die

---

* BOEHM, Physiologische Bedingungen der Bildung von Nebenwurzeln bei Stecklingen der Bruchweide. Sitzb. der kais. Akademie der Wiss. in Wien. **56**. 1. Ath. 1867.

** Sitzber. der k. Ak. der Wiss. in Wien. 1 Abth. **67**. und **71**; Ann. des sc. nat. **5**. 19.

*** Der Beweis hierfür liegt in der von mir festgestellten Thatsache, dass so behandelte grüne Blätter noch die Fähigkeit besitzen, Kohlensäure zu zerlegen.

† Untersuchungen über die alkoholische Gährung. Landwirthschaftl. Versuchsstation. **14**. 1871.

†† Landwirthschaftl. Versuchsstation. **21**.

Intensität sowohl der normalen als der inneren Athmung ist, bei sonst gleichen Verhältnissen, abhängig von der Temperatur. Der Zeitraum, innerhalb welchem Landpflanzen oder Theile derselben sich durch innere Athmung lebend erhalten können, variirt nicht nur in hohem Grade je nach Art und Qualität der sie constituirenden Zellen, sondern auch mit der Beschaffenheit des sauerstofffreien Mediums, in welches dieselben gebracht wurden. Von 12 fingerdicken, 50 cm langen Stecklingen der Bruchweide, welche vom 20. bis 24. April mit ihrem unteren Ende in Wasser gestellt und dann bei Lichtabschluss und einer Temperatur von 14—31° C. bis 7. Juni über Kalilauge und Quecksilber in Wasserstoff gebracht wurden, erwiesen sich noch 9 mehr oder weniger vollständig entwickelungsfähig, während andere bei gleicher Temperatur in einem verdunkelten Cylinder ganz unter Wasser eingesenkte Zweige nach längstens 5—6 Tagen stets völlig abgestorben waren. In letzterem Falle rochen die Stecklinge, sowie das Wasser stark nach Buttersäure*. Hieraus erklärt sich auch die Ursache, warum sich die Zweige in indifferenten sauerstofffreien Gasen weit länger lebend erhalten, als wenn dieselben unter Wasser getaucht werden. Bei diesen erfolgt der Tod zunächst nicht in Folge von Sauerstoffmangel, sondern in Folge von Buttersäuregährung, deren Fermente sich auf Kosten organischer Substanzen nur in einem flüssigen Medium entwickeln**.

Unter Wasser eingesenkte Zweige saugen also vorerst theils in Folge der geringen Tension der in ihren Hohlräumen enthaltenen Luft, theils (und insbesondere) in Folge theilweiser Absorption der letzteren Wasser auf; wenn aber nach Aufbruch der geringen Menge des in der Binnenluft enthaltenen Sauerstoffes in Folge innerer Athmung und eingetretener Gährung die Gasspannung in den Zweigen bis zu einer gewissen Grösse angewachsen ist, muss andererseits ein Theil der in ihnen enthaltenen Flüssigkeit ausgetrieben werden. Diese entgegengesetzten Processe (Saugung und Pressung) können in derselben Zelle alterniren. Gasabsorption und Gasentbindung stehen bezüglich ihrer Intensität bei einer bestimmten Temperatur in verkehrtem Verhältnisse. Wenn in einer bestimmten Zelle die Gährung erloschen ist, kann sie sich, nachdem von der Nachbarschaft her frische Ferment-Nährstoffe in dieselbe nachgesaugt wurden, wieder einstellen. Dass es für das Zustandekommen des Blutens vortheilhaft ist, wenn die Zweige vor Beginn des Versuches während einiger Tage mit ihrem unteren Ende in Wasser gestellt werden, ist nach dem Gesagten selbstverständlich. Bei unversehrten Aststücken, sowie solchen, von denen (mehr oder weniger vollständig) nur das Periderm, nicht aber auch wenigstens ein Theil der Rinde entfernt*** u. deren nach abwärts gekehrte Schnittfläche verschlossen wurde, unterblieb bei PITRA's Versuchen das Bluten, zweifellos in Folge der Schwierigkeit des Wasserbezuges von aussen. — Versuche mit unverletzten mehrjährigen, d. i. ziemlich dicken und recht langen Aststücken geben auch, wenn die untere Schnittfläche offen bleibt, bei sonst günstigen Verhältnissen ein positives Resultat. Der Saft, welcher in der oberen Zweighälfte aus den gasentbindenden Zellen in die benachbarten Gefässe gepresst wird, hat nämlich bei seinem Ergusse nach aussen am oberen (mit der Steigröhre in Verbindung gebrachten) Zweig-

* BOEHM, Ueber die Entwickelung von Gasen aus abgestorbenen Pflanzentheilen. Sitzber. der kais. Ak. d. Wiss. 54. u. Ann. des sc. nat. Bot. 5. 8.

** Wasser, welches durch frische oder gebrühte Weidenzweige gepresst wird, ist reich an Zucker. — Die Buttersäuregährung erfolgt nach der Gleichung: $C_6H_{12}O_6 = C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 4H$.

*** Bei der Beschreibung des Versuches Nr. 22 ist dies offenbar nur aus Versehen nicht bemerkt worden.

ende nur den Druck einer relativ kleinen Wassersäule zu überwinden. An der nach abwärts gekehrten Schnittfläche wächst dieser Druck natürlich mit der Zweiglänge.

Da PITRA das „Bluten“ bei seinen Versuchen für die Folge diosmotischer Processe hielt und da er andererseits sah, dass dasselbe unterblieb, wenn die Zweige nicht ganz oder doch grösstentheils unter Wasser eingesenkt wurden, so musste er hierin nur ein Mittel erblicken, dieselben vor dem „Austrocknen“ zu schützen. Gegen Verdunstung kann man aber Stecklinge, welche nur mit ihrem unteren Ende in Wasser tauchen, in mannigfacher Weise schützen, es wird aber dann aus denselben nie Saft ausgetrieben, was natürlich der Fall sein müsste, wenn die Triebkraft durch Osmose bedingt wäre.

Der Zeitraum, welcher verstreichen musste, bis sich bei PITRA's Versuchen das „Bluten“ einstellte, variirte innerhalb weiter Grenzen, — von kaum 20 Stund.* bis zu 2 Monaten**, und den „Herbst über bis in den Winter (1875) waren die Versuche, welche mit Knospenzweigen der Linde und der Birke gemacht wurden, ganz erfolglos geblieben.“ Dadurch wird, wie PITRA meinte, der Schluss nahe gelegt, „dass der raschere Verlauf des Saftsteigens und der Beginn des Blutens wahrscheinlich in bedeutendem Maasse von der Jahreszeit abhängt.“ — Nach dem Gesagten kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, dass die in Rede stehende Differenz durch die Temperatur des Wassers, in welches die Zweige eingesenkt werden, bedingt ist. Bei niederer Temperatur wird durch innere Athmung nur wenig Kohlensäure entbunden und unter 20° C. ist die Intensität der Buttersäuregährung eine sehr geringe. Uebrigens halte ich es nicht für wahrscheinlich, dass das „Bluten“ selbst in jenen Fällen, bei welchen dasselbe bereits am ersten Versuchstage beginnt, ausschliesslich durch die bei der inneren Athmung der Gewebezellen entbundene Kohlensäure bedingt sei. — Wird die nach oben gekehrte Schnittfläche der Zweige oder Aststücke nicht mit einem Steigrohr, sondern mit einer kurzschenkeligen U-förmigen Röhre verbunden, so ist der bei einer Temperatur über 20° C. nach einigen Tagen in eine Eprouvette abfliessende Saft gelb bis dunkelbraun gefärbt — ein Umstand, der sicher nicht zu Gunsten der Ansicht spricht, dass derselbe, sowie bei blutenden Wurzeln gesunder Pflanzen, in Folge diosmotischer, in lebenden Zellen sich abspielender Processe ausgetrieben werde.

Schon wiederholt habe ich hervorgehoben, dass grünberindete Zweige, welche unter Wasser dem vollen Tageslichte ausgesetzt werden, aus den Lenticellen (deren Füllgewebe meist stark wuchert) relativ grosse Mengen von Sauerstoff abscheiden***, und in der Abhandlung über die Function der vegetabilischen Gefässe habe ich darauf hingewiesen, dass derartig (nach erfolgter Belaubung) behandelte Aststücke der Bruchweide in der Regel sogar beträchtlich in die Dicke wachsen. In Folge des Umstandes nun, dass sich bei solchen Zweigen, wie die Versuche auch modificirt werden mögen, niemals die Erscheinung des Blutens einstellt, dürfte wohl der letzte

---

* Bei Versuch 13, mit beblätterten Zweigen von Vitis, aufgestellt am 7. Juni, und bei Versuch 61 mit einem beblätterten Zweige von Populus pyramidalis, aufgestellt am 24. Juli, bei einer Temperatur des Wassers von 26° C.

** Bei Versuch 50, mit Juniperus ericoides, aufgestellt am 21. November. — Die Temperatur des Wassers, in welches die Zweige eingesenkt waren, hat PITRA nur bei den Versuchen 56—61 angegeben.

*** Ueber die Entwickelung von Sauerstoff aus grünen Zweigen unter ausgekochtem Wasser im Sonnenlichte. Ann. d. Chem. 185.

Zweifel darüber, dass dieselbe nicht durch Diosmose bedingt ist, für immer beseitigt sein.

Durch Versuche mit belaubten Zweigen von Betula, Prunus und Pinus silvestris wurde PITRA zu der Vermuthung geführt, dass im Dunkeln das Bluten rascher und stärker erfolge als bei Einfluss des Lichtes. PITRA bemerkt hierzu: „Wenn sich diese Vermuthung bestätigen sollte, so wird die Lichtwirkung wohl auf die Weise zu verstehen sein, dass dabei die unter Wasser gehaltenen Spaltöffnungen nicht vollständig geschlossen werden, also das Wasser in die Intercellulargänge eintreten kann, und der Saftdruck deshalb nicht so kräftig zu Stande kommt, weil das mehr dünnwandige Parenchym der Blätter den Saft mit weniger Erfolg halten mag. Dem gegenüber würde der Lichtmangel ein Zusammenschliessen der Spaltöffnungszellen zur Folge haben und dieses müsste das Bluten begünstigen.“ — Gleichartige Versuche wie mit Zweigen wurden von PITRA auch mit unter Wasser eingesenkten Wurzeln von Laub- und Nadelholzpflanzen, selbstverständlich sehr häufig mit positivem Erfolge durchgeführt.

Durch die vorstehenden Erörterungen glaube ich bewiesen zu haben, dass bei PITRA's Versuchen das Bluten nicht durch osmotische Processe, sondern durch Gase bedingt ist, welche in den unter Wasser getauchten Zweigen und Wurzeln in Folge innerer Athmung und eingetretener Buttersäuregährung entbunden werden. Der Umstand, dass bei Stecklingen, welche in dunstgesättigtem Raume nur mit dem unteren Ende in Wasser tauchen, und bei grünberindeten Zweigen und Aststücken, welche unter Einfluss des vollen Tageslichtes ganz unter Wasser eingesenkt wurden, das „Bluten“ stets unterbleibt, scheint mir im Gegentheile zu dem Schlusse zu berechtigen, dass durch osmotische Processe in den Stammorganen nachweisbare Druckkräfte nicht aufgebracht werden. (Bot. Zeitg. **38**. 34—43. Jan. 1880. Vom Vf. mitgetheilt.)

Inhalt: Armstrong, H. E. und W. A. Tilden, Einwirkung von Schwefelsäure auf die Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ 101. — Baudrimont, E., Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Cyankalium 100. — Berchelmann, G. A., Prüfung des Kirschwassers 104. — Berthelot, Bildungswärme des Chloralhydrates 98. 98; Kupferhydrür, Antwort an Würtz 101. — Boehm, J., Druckkräfte in Stammorganen 107. — Brejcha, M., Physikalische Veränderungen des Malzes beim Brauen 106. — Brown, H. und J. Heron, Umwandlungsproducte der Stärke 106. — Bunge, N. A., Chemische Natur der Rübengallerte 106. — Chodounsky, Fr., Notizen aus der Brauerpraxis 106. — Crafts, J. M., Dichte des Chlors bei höheren Temperaturen 97. — Divis, J. V., Prüfungsweise der Rübe 106. — Dvorák, V., Erkennung der optischen Verschiedenheit durchsichtiger Körper 97. — Ehrenwerth, J., v., Entphosphorung des Roheisens 105. — Einheitliche Methoden zur Untersuchung der Zuckerrübe etc. 105. — Exner, Fr., Theorie der inconstanten galvanischen Elemente 97. — Fischer, E., und W. Ehrhardt, Aethylderivate des Phenylhydrazins 101. — Fischer, F., Bestimmung des Brennwerthes 97. — Gautier, A., Galläpfelgerbsäure 101. — Gerber, N., und P. Radenhausen, Analyse der Milch 104. — Girard, P., u. Dietz, Einwirk. von Nitrosodimethylanilin auf Anilin oder dessen Derivate 101. — Griesmayer, V., Rundschau auf dem Gebiete der Brauerei 106. — Gundelach, Ch., Nitrosodimethylanilin 101. — Hanriot und Doassens, Thalictrin 103. — Herz, J. J., Galvanisches Vermessingen 105. — Hesse, O., Zusammensetzung und optisches Verhalten des Chinamins 102; Californische Orseilleflechte 102. — Hirschfelder, J. O., Bestimm. der Gallensäuren und des Gallenfarbstoffes 104. — Höhnel, Fr. R. v., Unterscheidung der Farbehölzer 106. — Japp, F. R., β-Phenanthrencarbonsäure 102. — Jewett, J., Abscheidung des Eisens als basisches Acetat 104. — Jüptner, H. v., Vollhard's Silbertitrirmethode 104. — Kupelwieser, Fr., Einfluss der Entphosphorung des Roheisens auf die Entwickelung der Eisenindustrie 105. — Lefort, J., Nachweis des Quecksilbers 104. — Marié-Davy u. A. Levy, Relation zwischen dem Kohlensäuregehalte der Luft und der Windrichtung 99. — Massenez, Entphosphorung des Roheisens 105. — Mategczek, Ed., Temperatur des Diffusionswassers 105. — Millot, Best. des Zinks auf galvan. Wege 104. — Monnet, P., F. Reverdin und E. Noelting, Dimethylnaphtylamin u. Naphtochinon 101. — Neumann, K. C., Prüfung der Rübe mit dem Scheibler'schen Apparate 106. — Norden, C. v., Quantitative Spectralanalyse 103. — Pabst, Girard u. Dietz, Einw. von Nitrosodimethylanilin auf Anilin oder dessen Derivate 101. — Perkin, W. H., Mauveïn und verwandte Farbstoffe 101; Analyse stickstoffh. organ. Körper 103. — Philipps, C., Unters. eines Brunnenwassers auf die bei d. Leuchtgasfabric. vorkomm. Abfallstoffe 104. — Pickering, S., Einw. von Jod auf unterschwefligs. Natron 103. — Preis, K., Einw. v. Salzs. auf Spodium 106. — Rosicky, W., Optische Eigenschaften des Russes 100. — Sachs, Fr., Saftquotienten der Zuckerrübe 106. — Schmidt, E., und C. Faass, Mercurialien 102. — Simácek, J., Böhm. Weine 73. 106. — Stromeyer, A., Best. d. Stickstoffes 103. — Vulpius, G., Prüfung von Ferrum Hydrogenio reductum 104. — Würtz, Ad., Verbindungswärme des Chloralhydrates 98; Kupferhydrür, Replik gegen Berthelot 101.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

HARVARD COLLEGE LIBRARY

№ 8. 25. Febr. 1880.

Chemisches Central-Blatt.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

MAR 20 1880

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

F. Kessler, Ueber die angebliche *Nichtexistenz der Pentathionsäure.* Vf. verwahrt sich gegen das von SPRING (Ann. **199**. 97) Gesagte (vergl. **79**. 386), indem er Stellen aus seiner vor 31 Jahren abgefassten Abhandlung „Ueber die Polythionsäuren" reproducirt. Er habe die quantitative Analyse derselben, insbesondere der Pentathionsäure, ausführlich behandelt und auch die Zersetzungsformeln genau angegeben. Ihm scheinen die Schlüsse, welche SPRING aus seinen Versuchen gezogen, einigermaassen verfrüht. (Lieb. Ann. **200**. 256—59. 11. Dec. [Nov.] 1879. Bochum.)

Alfred Ditte, Untersuchungen über die *Einwirkung des Salpetersäuremonohydrates auf Nitrate.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **18**. 320—45. C.-Bl. 1879. 722.)

Georg Prätorius, Ueber die *Salze der Chlorchromsäure.* Chlorchromsaures Magnesium, Cobalt, Nickel, Zink, Natrium, Barium, Strontium, Calcium. (Lieb. Ann. **201**. 1 bis 41. 15. Januar Tübingen.)

J. M. Eder, Ueber die *hervorragenden reducirenden Eigenschaften des Kaliumferrooxalates* und einige dadurch hervorgerufene Reductionen. Diese Verbindung kann auf eine sehr einfache Weise durch Vermischen einer conc. Eisenvitriollösung mit so viel einer conc. neutralen Kaliumoxalatlösung, dass der Anfangs entstandene Niederschlag sich zu einer klaren dunkelrothen Flüssigkeit löst, dargestellt werden. Die Lösung wirkt viel energischer, als alle anderen sauren oder neutralen Ferrosalze und nähert sich in ihrer Wirkung der alkalischen Pyrogalluslösung. So z. B. wird Chlor-, Brom-, Jodsilber-, Kupferacetat zu Metall reducirt; aus Berlinerblau „weisses Kalium-Eisencyanür", aus Indigoblau Indigoweiss gebildet. Diese Reactionen sind ganz eigenartiger Natur. (Wiener Anz. 1880. 15. [15.*] Januar.)

4. Organische Chemie.

G. Bouchardat, *Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf Isopren.* Das Isopren, aus Kautschuk durch trockne Destillation erhalten, ist isomer mit dem Valerylen. Es erschien deshalb von Interesse, die Derivate zu vergleichen, welche beide durch Addition von HCl etc. geben.

Trocknes HCl-Gas wird von Isopren in der Kälte langsam absorbirt und giebt damit eine schwach bräunlich gefärbte Flüssigkeit. Diese trennt sich beim Rectificiren in unangegriffenen Kohlenwasserstoff und ein bei 86—91° siedendes Product, welches drei Viertel der ganzen Menge ausmacht. Ein höher siedendes Product wurde nicht erhalten. Jene Verbindung hat die Zusammensetzung eines Isopren-Monochlorhydrates, $C_{10}H_8$,HCl,(C=6); dasselbe ist leichter als Wasser und hat die Eigenschaften eines HCl-Aethers, eines Alkoholes, $C_{10}H_{10}O_2$, in welchen es durch frisch gefälltes feuchtes Silberoxyd übergeführt wird. Dieser Alkohol siedet bei 120—130°, riecht angenehm, ätherartig, ist löslicher in Wasser als Amylalkohol, bildet aber eine ölige Schicht auf der gesättigten Lösung; mit krystallisirter Essigsäure oder Jodwasserstoff giebt er den Essigsäure-, resp. Jodwasserstoffäther, die nicht mischbar mit Wasser sind. Brom verbindet sich lebhaft mit Isopren-Monochlorhydrat, wenn man es tropfenweise zusetzt, dabei lässt sich indess die Bildung von HBr,

selbst wenn man abkühlt, nicht vermeiden. Wenn man aber Bromdampf auf gut gekühltes Monochlorhydrat einwirken lässt, so werden 2 Aeq. direct fixirt und geben ein flüssiges Product, $C_{10}H_8$,HCl,Br_2, welches sich bei der Destillation grösstentheils zersetzt. Das Monochlorhydrat verhält sich also wie die Derivate des Allylalkoholes. Wässerige, bei 0° gesättigte HCl verhält sich anders zu 1,065 bei 10° und 1,034 bei 45°, und ist isomer mit Amylenchlorid. Der feste Rückstand besitzt nach genügender Reinigung (durch Kochen mit Wasser) die Zusammensetzung des Isoprens und gleicht dem Kautschuk in seiner Elasticität und den übrigen Eigenschaften: es ist unlöslich in Alkohol, bläht sich mit Aether auf, desgl. in Schwefelkohlenstoff, worin es sich nach Art des natürlichen Kautschuks löst. Bei trockner Destillation giebt es dieselben Kohlenwasserstoffe, wie das Kautschuk. Einer derselben, $C_{20}H_{16}$, wurde isolirt, welcher mit HCl das Dichlorhydrat $C_{20}H_{16}$ 2HCl gab, schmelzend bei 46° und identisch mit dem Dichlorhydrat des Kautschuks.

Wässerige gesättigte HBr wirkt wie HCl, es entsteht ein elastisches Polymeres und flüchtige Bromproducte. Das eine siedet bei 104—108°, ist $C_{10}H_8$,HBr, spec. Gew. 1,192 bei 0°, 1,173 bei 15°, 1,142 bei 38°, fixirt 2 Aeq. Br Isopren. Beide reagiren lebhaft unter Temperaturerhöhung; man liess die Mischung eingeschlossen 14 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur unter zeitweiligem Schütteln stehen, vermischte dann den Röhreninhalt mit Wasser, so lange man noch Oeltröpfchen erhielt. Mit dem sauren Wasser hinterblieb in der Retorte ein fester Rückstand in beträchtlicher Menge. Das flüchtige Product wurde durch Fractioniren in einen bei 85—91° und einen bei 145—153° siedenden Theil getrennt. Ein höher siedendes Product war nicht vorhanden. Die erste Verbindung hat die Zusammensetzung und Eigenschaften des Isopren-Monochlorhydrates, $C_{10}H_8$,HCl, wie es oben beschrieben wurde; spec. Gew. 0,885 bei 0°, 0,868 bei 10°, 0,837 bei 45°. Es giebt mit feuchtem Silberoxyd Alkohol und fixirt 2 Aeq. Br. Das zweite Product 145—153° hat die Zusammensetzung des Isoprendichlorhydrates $C_{10}H_8$,2HCl, spec. Gew. 1,072 bei 0° und giebt mit feuchtem Ag_2O den bei 120—130° siedenden Alkohol. Das andere Product siedet bei 175—180°, ist $C_{10}H_8Br_2$, spec. Gew. 1,623 bei 0°, 1,601 bei 15° und 1,570 bei 38°, verliert mit Kali die Hälfte Brom und giebt eine bei 110° siedende Flüssigkeit; es besitzt beim Erhitzen eine viel grössere Beständigkeit als das Amylenbromid, mit dem es isomer ist. Rauchende Jodwasserstoffsäure wirkt in der Kälte energisch auf Isopren und giebt ein sehr schweres Product mit 69 p. c. Jod, welches ein Gemenge aus Mono- und Dijodhydrat des elastischen Polymeren zu sein scheint; beim Erwärmen wird es durch die Jodwasserstoffsäure reducirt. Das Isopren verhält sich also den Hydrosäuren gegenüber wie Valerylen: es fixirt 1 oder 2 Mol. Säure und giebt damit identische oder isomere, jedenfalls aber sehr nahestehende Verbindungen; dagegen zeigt das Isopren die Eigenthümlichkeit, beim Erwärmen mit verdünnten Säuren ein elastisches Polymeres zu geben, dessen Herstellung aus Valerylen noch nicht gelungen ist. (C. r. **89**. 1117—20. [28.*] December 1879, Paris, Berthelot's Lab.)

W. Sorokin, Ueber die *Structur des Diallyls*. Die ausführliche Mittheilung über früher (**79**. 99 und 786) veröffentlichte Versuche wird angekündigt. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2374. 12. Jan. [13. Nov. 1879.] Petersburg, Russ. phys.-chem. Ges.)

A. Letellier, Oxydation des *Aethylalkohols durch ammoniakalisches Kupferoxyd*. — Vf. erhitzte in einer geschlossenen Röhre ein Gemenge von Alkohol und Kupferoxyd, gelöst in Ammoniak. Die blaue Flüssigkeit wurde farblos und der Alkohol ging in Essigs. über. — Auch *Glycerin, Benzol, Terpentinöl* entfärben ammoniakalisches Kupfer, doch hat Vf. die Oxydationsproducte noch nicht studirt. (C. r. **89**. 1105. [29.*] Dec. 1879.)

Rjabinin, Ueber den *Methyl- und Aethyläther des Diallylcarbinols*. Diese wurden durch Einwirkung von Jodmethyl und Jodäthyl auf die Natriumverbindung des Diallylcarbinols dargestellt. Die beiden Aether sind ziemlich bewegliche, eigenthümlich riechende Flüssigkeiten. Der Methyläther siedet unter 763,3 mm Druck (reducirt auf 0°) bei 135 bis 136° und hat das spec. Gew. bei 0° = 0,8258, bei 20° (auf Wasser bei 0° bezogen) 0,8096 und den Ausdehnungscoëfficienten für 1° zwischen 0° und 20° —0,0010. Der Siedep. der Aethylverbindung liegt zwischen 143 u. 144° (759 mm bei 0°); sein spec. Gewicht ist bei 0° = 0,8218 und bei 20° (auf Wasser bei 0° bezogen) = 0,8023; der Ausdehnungscoëfficient für 1° zwischen 0° und 20° ist = 0,00121. Beide Aether liefern unter dem Einflusse von Kaliumdichromat und Schwefelsäure fast ausschliesslich Kohlensäure; bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht aber aus dem Methyläther, neben Kohlen- und Oxalsäure, β-Methoxyglutarsäure, $COOH.CH_2.C(OCH_3)H.CH_2.COOH$. Die neue Säure ist ein dickflüssiger Syrup, welcher nach langem Stehen unter dem Exsiccator nur theilweise zu Krystallen erstarrte. Das Calciumsalz scheidet sich in der Form eines dickflüssigen Syrups, der sich mit einer krystallinischen Kruste überzieht, aus. Die Bariumverbindung krystallisirt in kugelförmigen Aggregaten, das Silbersalz in dünnen kurzen Prismen. Die Oxydation des Methyläthers verläuft demnach in der Weise, dass sein Molekül an den Stellen der doppelten Bindung eine Zersplitterung erleidet, während der mit dem Methoxyl verbundene Kohlenstoff der Oxydation entgeht. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2374—75. 12. Jan. [13.* Nov. 1879.] Petersburg, Russ. phys.-chem. Ges.)

Semlianizin, Ueber *Allylmethylpropylcarbinol*. Dies ist eine ziemlich bewegliche, farblose, angenehm, etwas campherartig riechende Flüssigkeit. Es ist optisch inactiv, verbindet sich energisch mit Brom, siedet (742,8 mm bei 0°) bei 159—160°, ist in Wasser unlöslich und specifisch leichter als dasselbe. Sein spec. Gewicht ist bei 0° = 0,8486; bei 20° (auf Wasser bei 0° bezogen) = 0,8345. Der Ausdehnungscoëfficient für 1° zwischen 0° und 20° = 0,00084. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert der Alkohol fast ausschliesslich Kohlensäure, während unter dem Einflusse von Kaliumpermanganat aus ihm eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_7H_{14}O_3$ entsteht. Die letztere Säure bleibt selbst nach langem Aufbewahren unter dem Exsiccator syrupartig. Das Silbersalz schiesst in kurzen prismatischen, sternartig gruppirten Krystallen an. Das Calciumsalz und ebenso das Bariumsalz scheiden sich aus der wässerigen Lösung in der Form eines dickflüssigen Syrups, der später sich mit einer ziemlich dicken krystallinischen Haut überzieht, aus. Der Ursprung der Säure führt zu der Structur $CH_3.CH_2.CH_2.C(CH_3)OH.CH_2.COOH$, sie ist also β-Methylpropyläthylenmilchsäure. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2375. 12. Jan. [13.* Nov. 1879.] Petersburg, Russ. phys.-chem. Ges.)

J. K. Crow, Ueber *Butallylmethylcarbinol*. Das Allylaceton (Methylbutallylketon) bindet leicht nascirenden Wasserstoff, wenn man es mit Aether, Wasser und Natrium mischt. Es entsteht dabei ein allylsubstituirter Isopropylalkohol, das Butallylmethylcarbinol nach

$$CH_3.CO.CH_2.CH:CH_2 + 2H = CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CH:CH_2,$$

farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit von süsslichem Geruche, spec. Gew. 0,842 bei 16,2°. Siedep. 138—139° (uncorr.). Der Essigester, $C_6H_{11}(C_2H_3O)O$, und das Bromid, $C_6H_{12}Br_2O$, wurde gewonnen. (Lieb. Ann. **201**. 42—45. 15. Jan. Würzburg; Centralbl. 1878. 148.)

A. Cahours und **E. Demarçay**, Ueber die *Säuren*, welche entstehen, wenn man *die rohen Fettsäuren aus Fetten von der Verseifung in überhitztem Wasserdampfe destillirt.* Forts. von **79**. 579. Die Verff. waren durch Laurent in Besitz von etwa 50 g einer sehr sauren Flüssigkeit und verschiedener Natronsalze gelangt, welche man erhalten hatte, indem man die Gase von der Destillation von etwa 200,000 kg roher Fettsäure in eine Sodalösung leitete. Sie fanden darin wieder Butter- und Valeriansäure wie früher, ausserdem noch Propion- und Essigsäure; somit sind alle Glieder der Fettreihe von der Essig- bis zur Caprylsäure nachgewiesen. Aus einer anderen Probe konnten ferner Sebacyl- u. eine andere (wahrscheinlich nächst niedere) Säure derselben Reihe nachgewiesen werden. (C. r. **90**. 156—59. [26.*] Jan. Paris.)

L. Danesi, Einwirkung von *Kaliumdichromat auf Essigsäure und Kaliumacetat*. Ein Theil der Essigsäure wurde unter Kohlensäureentwickelung oxydirt. (Gazz. chim. **9**. 420 bis 421.)

Friedrich Jourdan, Ueber *Synthese der normalen Nonylsäure* und einer mit der *Palmitinsäure isomeren Säure*. Aus Ricinusöl wurde *Oenanthol* dargestellt, dieses erst in *Heptylalkohol* und dann in *Heptyljodür* umgewandelt. Letzteres brachte man mit Natriumäthylat und Acetessigester zur Reaction, wodurch *Heptylacetessigester*, $CH_3-CO-CH<{C_7H_{15} \atop COOC_2H_5}$, erhalten wurde: farbloses, bei 271° siedendes Oel, spec. Gew. 0,9324 bei 17,7°. Durch Kali konnte letzterer sowohl in Kohlensäure und *Methyloctylketon*, $CH_3-CO-CH_2.C_7H_{15}$, als auch in Essigsäure und *Heptylessigsäure*, $C_9H_{18}O_2$, gespalten werden: farbloses, schwach riechendes Oel, Siedep. 252—253° (unc.) bei 748 mm; spec. G. 0,9068 bei 17,0°, erstarrt und schmilzt bei 11,0—11,5° (Ba-, Cu-, Zn-Salz). Diese Heptylessigsäure ist identisch mit der von Zincke und Franchimont aus Octylcyanür dargestellten Nonylsäure.

Vf. hat ferner behufs Gewinnung einer Fettsäure mit C_{16} den *Diheptylacetessigester* dargestellt, was nach Ueberwindung verschiedener Schwierigkeiten gelang: $CH_3-CO-C(C_7H_{15})_2-COO-C_2H_5$, Siedep. 331—333° (unc.), spec. Gew. 0,8907 bei 17,5°. Er wird durch Kali sowohl in Kohlensäure und *Methyldiheptylcarbinketon*, $CH_3-CO-CH(C_7H_{15})_2$, als auch in Essigsäure und *Diheptylessigsäure*, $(C_7H_{15})_2=CH-COOH$, gespalten; dieselbe ist nicht identisch, sondern nur isomer mit der Palmitinsäure; K-, Na-, Ba-, Mg-, Cu-Salz. (Lieb. Ann. **200**. 99—119. 11. Dec. 1879. Strassburg.)

Rudolf Fittig, Untersuchungen über die *ungesättigten Säuren*. III. Abhandlung. 1. Ueber die einbasischen Säuren mit sechs Kohlenstoffatomen. A. *Aethylcrotonsäure* von **Allen B. Howe**. — B. *Hydrosorbinsäure und Sorbinsäure* nach Versuchen von **Karl Stahl**, **Ludwig Landsberg** und **Fr. Engelhorn**. — C. *Brenzterebinsäure* nach Versuchen von **Julian Bredt** und **Rud. Fittig**.

2. *Zur Kenntniss der Methakrylsäure* von **Fr. Engelhorn**.

3. Ueber die Zersetzung der *Substitutionsproducte der niederen Fettsäuren* durch Wasser von **George C. Thomson**.

4. *Theoretische Betrachtungen* zu den vorstehenden Untersuchungen von **Rud. Fittig**. (Lieb. Ann. **200**. 21—96 und 259. 11. Dec. 1879. Strassburg.)

August Rücker, Beiträge zur *Geschichte der Methylcrotonsäure*. Vf. hat auf Wislicenus Veranlassung PCl_5 auf Methylacetessigester einwirken lassen und dadurch Methylcrotonsäure, $C_5H_7ClO_2$, erhalten: farblose Nadeln, Schmelzp. 69,5°, Erstarrungsp. 65,5°, in kaltem Wasser schwer löslich. Na-Salz, $C_5H_6NaClO_2$, zerfliessliche weisse Masse; Ba-Salz, $(C_5H_6ClO_2)_2Ba$, krystallinisch, zerfliesslich; Ag-Salz, weisser lichtempfindlicher Niederschlag; *Aethylester*, $C_5H_6ClO_2.C_2H_5$, farbloses, angenehm riechendes Oel. Eine zweite Säure ausser der Methylcrotonsäure konnte in dem Reactionsproducte nicht aufgefunden werden. Mit einem Reste des zu dieser Arbeit verwendeten Methylacetessigesters führte Vf. noch einen weiteren Versuch aus. Wislicenus stellte durch Erhitzen von Hydrakrylsäure mit Jodwasserstoff Betajodpropionsäure dar. Es war danach zu vermuthen, dass Methylbetaoxybuttersäure sich mit Jodwasserstoff in eine entsprechende gejodete Säure, die α-Methyl-β-Jodbuttersäure, $CH_3.CH_3.CHCH_3.COOH$, umsetzen werde.

Durch Behandeln mit Wasser und Natriumamalgam wurde Methylacetessigester in α-Methyl-β-Oxybuttersäure übergeführt und das Natriumsalz derselben im zugeschmolzenen Rohre mit destillirter Jodwasserstoffsäure einige Stunden auf 100° erhitzt. Die erkaltete von Jod braun gefärbte Flüssigkeit war mit Kryställchen erfüllt, welche durch Aether ausgeschüttelt, durch staubförmiges Silber von Jod befreit wurden und beim Verdampfen des Aethers als feste, absolut jodfreie Masse zurückblieben. Aus Wasser bis zur Constanz des Schmelzpunktes bei 62,5° umkrystallisirt, besass die Verbindung alle Eigenschaften der zunächst von Frankland und Duppa und später von Rohrbeck dargestellten Methylcrotonsäure, mit deren Zusammensetzung auch die Ergebnisse einer Verbrennungsanalyse übereinstimmten. Wenn demnach Jodwasserstoff aus α-Methyl-β-Oxybuttersäure Anfangs vielleicht auch die gejodete Säure entstehen lässt, so setzt dieselbe sich doch bei 100° in destillirter Jodwasserstoffsäure unter Abgabe von Jodwasserstoff in Methylcrotonsäure um. Es fehlte an Substanz, um auch die Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure auf a-Methyl-β-Oxybuttersäure, bei welcher die Bildung von Aethylmethylessigsäure zu erwarten ist, vorzunehmen. (Dissertation 1877. Lieb. Ann. **201**. 54—62. 15. Jan. Würzburg.)

Georg W. A. Kahlbaum, Zur *Kenntniss einfach gechlorter Crotonsäuren*. Monochlortetrakrylsäure, Monochlorcrotonsäure, Monochlorquartenylsäure, Monochlormethakrylsäure. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2335—40. 12. Jan. [13. Dec. 1879.] Basel.)

Schirokoff, Ueber *β-Dipropyl-* und *β-Diäthyläthylenmilchsäure* und über die *Oxydation des Allyldimethylcarbinols und Diallylcarbinols* mittels Kaliumpermanganat. Die erste Säure, $(CH_3.CH_2.CH_2)_2.COH.CH_2.COOH$, entsteht unter dem Einflusse von Kaliumpermanganat aus Allyldipropylcarbinol. Sie ist in Wasser schwer löslich, syrupartig, und liefert ein krystallinisches Silbersalz (vierseitige Prismen). Die zweite Säure, $[(C_2H_5)_2.COH.CH_2.COOH]$, wurde bei der Oxydation des Allyldiäthylcarbinols mit demselben Oxydationsmittel gewonnen. Dieselbe schiesst aus Wasser in dünnen, zu Büscheln vereinigten Nadeln an und schmilzt zwischen 71 und 73°. Das Silbersalz scheidet sich in der Form eines flockigen, aus sehr kleinen Nadeln bestehenden Niederschlages aus. Das Kalksalz ist nicht krystallinisch. Bei der Oxydation des Allyldimethylcarbinols mit Kaliumpermanganat entstehen dieselben Producte, wie unter dem Einflusse von Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Die Ausbeute an Oxyvaleriansäure ist hier jedoch grösser als dort, macht nämlich ca. 42 p. c. der theoretischen Menge aus, während Kaliumdichromat und Schwefelsäure nur gegen 25 p. c. liefern. Die aus Diallylcarbinol neben Oxalsäure dargestellte nichtflüchtige Säure ist noch nicht genau untersucht worden. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2375—76. 12. Jan. [13. Nov. 1879.] Russ. phys.-chem. Ges.)

Heinrich Schnapp, Ueber *Diäthylbetaoxybuttersäure*. Acetessigester, liefert mit Wasser und Natriumamalgam behandelt, Betaoxybuttersäure. Vf. hat auf Wislicenus' Veranlassung den Diäthylacetessigester derselben Reaction unterworfen, indem er 40—50 g davon mit Alkohol und Wasser mischte und die Mischung mit $3^1/_2$—4 procent. Natriumamalgam versetzte. Der Process verläuft in der Hauptmenge nach:

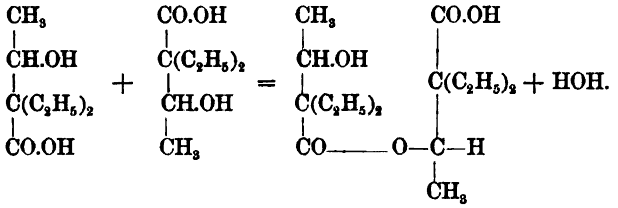
$$CH_3.CO.C(C_2H_5)_2.COOC_2H_5 + Na_2 + 2H_2O = CH_3.CHOH.C(C_2H_5)_2.COONa + NaHO + HOC_2H_5.$$

Zugleich aber bildet sich immer, indem das entstehende Natriumhydrat weiter auf den Ester wirkt, neben Alkohol und kohlensaurem Natron etwas *Diäthylaceton*,

$$CH_3.CO.C(C_2H_5)_2.COOC_2H_5 + 2NaOH = Na_2CO_3 + HO.C_2H_5 + CH_3.CO.CH(C_2H_5)_2.$$

Diesen Uebelstand vermeidet man am besten, indem man durch Kühlung jeder Temperaturerhöhung vorzubeugen sucht und die eintretende alkalische Reaction so oft als möglich durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure beseitigt. Die Umsetzung kann man als beendet ansehen, sobald sich etwas lebhaftere Wasserstoffentwickelung bemerkbar macht. Um das gebildete Natriumhydrat zu entfernen, leitet man, nachdem man die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Quecksilber abgegossen hat, bis zur Sättigung Kohlensäure ein, oder man setzt bis zur Neutralisation des freien Alkalis verdünnte Schwefelsäure hinzu. Hierauf dampft man das Gemenge, um den Alkohol zu verjagen, im Wasserbade ein und versetzt mit so viel Wasser, wie zur Lösung des gebildeten kohlensauren Natriums nöthig

ist. Der noch etwa unzersetzt gebliebene Ester und das bei der Einwirkung gebildete Diäthylaceton sammeln sich an der Oberfläche als ölige Flüssigkeit und können mittels eines Scheidetrichters von der wässerigen Lösung getrennt werden. Man dampft hierauf die letztere zur Trockne ein und gewinnt durch wiederholtes Ausziehen mit 96 procent. Alkohol eine Lösung des Natriumsalzes der Oxysäure, während Natriumcarbonat zurückbleibt. Nach dem Verdunsten des Alkohols wird der Rückstand nochmals mit absolutem Alkohol ausgezogen, um etwa in Lösung gegangenes kohlens. Natrium vollkommen abzuscheiden, filtrirt und bis zur Trockne eingedampft. Das auf diese Weise erhaltene Natriumsalz bildet eine dicke syrupartige Masse, welche im Exsiccator erst nach und nach zu farblosen, fettig anzufühlenden glänzenden Blättchen erstarrt. In Wasser und Weingeist, selbst in absolutem, ist das Salz fast in jedem Verhältnisse löslich. Die Krystalle enthalten 6 Mol. Wasser, welches sie beim Erhitzen oder nach einigem Stehen über Schwefelsäure verlieren. Das trockene Na-Salz hat, wie die Analyse ergab, die Formel CH_3—$CH(OH)$—$C(C_2H_5)_2$—COONa. Das Ag-Salz, $C_8H_{15}AgO_3$, ist ein weisses amorphes Pulver; das Kupfersalz, $(C_8H_{15}O_3)_2Cu$, ein apfelgrüner amorpher Niederschlag, der sich beim Auswaschen allmälig löst; die Lösung scheidet beim Erhitzen dunkelblaues basisches Salz aus. Die freie Diäthylbetaoxybuttersäure bildet eine ölige Flüssigkeit, welche bei längerem Stehen, ähnlich der Milchsäure (Wislicenus') unter Wasserabgabe Esteranhydride bildet.



Bei trockener Destillation des Natriumsalzes giebt die Diäthylbetaoxybuttersäure Aethylaldehyd und *Diäthylessigsäure* (Ag-Salz, Aethylester),

$$CH_3.CHOH.C(C_2H_5)_2.COOH = CH_3.CHO + (C_2H_5)_2CH.COOH.$$

(Dissertat. 1877. Lieb. Ann. **201**. 62—73. 15. Jan. Würzburg.)

S. Tanatar, Ueber *Dioxyfumarsäure*. Dieselbe wurde durch Oxydation des fumarsauren Kalis mit Kaliumpermanganat gewonnen. Durch Darstellung des Silbersalzes und Abscheidung des Silbers durch Salzsäure erhielt man die freie Säure rein, $C_4H_4O_6$. K-Salz, $C_4H_3KO_6$, Ca-Salz, $C_4H_2CaO_6$, Ag-Salz, $C_4H_2Ag_2O_6$, basisches Cu-Salz, $C_4H_2CuO_6 + 2CuO$. Aethyläther. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2293—98. 12. Jan. [24. Nov. 1879.] Odessa.)

W. Sorokin, Ueber die *Entstehung von β-Methyloxyglutarsäure aus Diallylmethylcarbinol.* Die erwähnte Säure entsteht bei der Oxydation des Alkoholes mit Kaliumpermanganat. Sie hat die Consistenz eines Syrups, zersetzt Carbonate schon in der Kälte und liefert Salze, von denen nur das Silber- und Kupfersalz krystallinisch sind. Die Salze des Kaliums, Calciums, Bariums, Zinks und das Bleisalz scheiden sich aus den Lösungen in syrupartiger Form aus und liefern beim Erstarren amorphe Massen. Das Silbersalz hat eine undeutlich krystallinische Structur und schwärzt sich schnell unter dem Einflusse des Lichtes. Die Kupferverbindung $(C_6H_8O_5Cu)_2 + CuH_2O_2 + H_2O$ krystallisirt in kleinen, plattenartigen Krystallen. Die Entstehungsweise der in Rede stehenden Säure führt zu der Formel: $CO_2H.CH_2.C(CH_3)OH.CH_2.CO_2H$. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2374. 12. Jan. [13.* Nov. 1879] Petersburg, Russ. Chem. Ges.)

Eug. Peligot, Ueber *lävulinsauren Kalk*. (C. r. **90**. 153—56. [26*] Jan.)

Aug. Kekulé und Hugo Schrötter, *Umwandlung von Propylbromid in Isopropylbromid.* Dieselbe wurde durch Erhitzen mit Al_2Br_6 am Rückflusskühler bewirkt. Hierdurch erklärt es sich, weshalb Gustavson (**78**, 614) durch Einwirkung von Normalpropyl und Isopropyl auf Benzol bei Gegenwart von Al_2Br_6 ein und dasselbe Propylbenzol erhielt, welches sonach jedenfalls Isopropylbenzol ist. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2279—80. 12. Jan. [3.* Dec. 1879]. Bonn.)

R. Anschütz, Ueber *Fumar- und Maleinsäureäther* II. Mitth. (vgl. **78**. 705.) Darstellung der Maleïnsäure. Dibrombernsteinsäure-Diäthyläther $C_2H_2Br_2(CO_2C_2H_5)_2$. Dibrombernsteinsäure-Dimethyläther $C_2H_2Br_2(CO_2CH_3)_2$. Fumarsäure-Diäthyläther $C_2H_2(CO_2C_2H_5)_2$, Fumarsäure-Dimethyläther $C_2H_2(CO_2CH_3)_2$; Maleïnsäure-Diäthyläther $C_2H_5.CO_2.CH = CH.CO_2.C_2H_5$, Maleïnsäure-Dimethyläther $CH_3.CO_2.CH = CH.CO_2.CH_3$, Brommaleïnsaures Silber, Bromfumarsäure-Dimethyläther $C_2HBr(CO_2CH_3)_2$, Brommaleïnsäure-Dimethyläther $CH_3.CO_2.CH = CBr.CO_2CH_3$; Brommaleïnsäure-Diäthyläther $C_2H_5.CO_2.CH = CBr.CO_2.C_2H_5$. Ber. Chem. Ges. **12**. 2280—85. 12. Jan. [15. Nov. 1879] Bonn.)

Carl Wolf, *Diallylacetessigester und seine Derivate.* Allylacetessigester (Zeidler) wird mit Benzol verdünnt und mit Natrium versetzt; der dadurch gebildete Natrallylacetessigester

setzt sich mit Allylbromür energisch um. Oder man löst den Allylacetessigester in Alkohol, setzt Natriumäthylatlösung und darauf sofort Allylbromür hinzu. In beiden Fällen entsteht der *Diallylacetessigester* $C_{12}H_{18}O_3$, farbloses eigenthümlich riechendes Oel, spec. Gew. 0,948 bei 25° geg. Wasser von 17,5° Siedep. 239—241°; giebt beim Kochen mit Kalilösung *Diallylaceton* $(C_3H_5)_2$:CH.CO.CH_3, und neben Essigsäure *Diallylessigsäure* $(C_3H_5)_2$:CH.COOH: farbloses, stark saures, unangenehm riechendes Oel, Siedep. 220—221° spec. Gew. 0,9495 bei 25° gegen Wasser von 17,5°. (Dargestellt: das K-, Ba-, Ca- und Ag.-Salz. Die Verseifung geht also nach folgenden beiden Gleichungen von Statten:

$$CH_3.CO.C(C_3H_5)_2.COOC_2H_5 + 2HOK = CH_3.CO.CH(C_3H_5)_2 + HO.C_2H_5.$$

Diallylacetessigester. — Diallylaceton.

$$CH_3.CO.C(C_3H_5)_2.COOC_2H_5 + 2HOK = CH_3COOK + CH(C_3H_5)_2.COOK + HO.C_2H_5.$$

Diallylacetessigester. — Essigsäure. — Diallylessigsäure.

Das Verhalten der Diallylessigsäure zu Oxydationsmitteln bot besonderes Interesse: nachdem Franz Zeidler die Allylessigsäure durch Kochen mit Salpetersäure sehr glatt in Bernsteinsäure verwandelt hatte

$$CH_2:CH.CH_2.CH_2.COOH + 5O = CO_2 + H_2O + COOH.CH_2CH_2.COOH.$$

Verhält sich nämlich die zweite Allylgruppe wie die erste, so ist die Bildung von Tricarballylsäure zu erwarten:

$$(CH_2:CH.CH_2)_2:CH.COOH + 10O = 2CO_2 + 2H_2O(COOH.CH_2)_2:CH.COOH.$$

Als oxydirende Substanz wurde zunächst Kaliumpermanganat in einer der obigen Oxydationsgleichung entsprechenden Menge angewendet. Dasselbe wurde in gesättigter Lösung portionenweise zu der wässerigen Lösung von 3,7 g Diallylessigsäure in schwach überschüssiger Kalilauge gesetzt. Beim Umschütteln trat jedesmal sofort Entfärbung ein und es schied sich viel Mangansuperoxyd ab. Die filtrirte Lösung, von welcher eine Probe noch weitere ziemlich beträchtliche Mengen von Permanganat entfärbte, wurde etwas eingeengt, mit Essigsäure unter starker Kohlensäureentwickelung neutralisirt und mit gesättigter Bleizuckerlösung vorsichtig vollkommen ausgefällt. Der starke weisse Niederschlag wurde gewaschen, dann in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess beim Verdunsten eine starke, in langen Prismen krystallisirende Säure, die an wasserfreien Aether fast nichts abgab, in einem mit Essigsäure angesäuerten Gemenge von Chlorcalcium und essigsaurem Natrium sofort einen starken Niederschlag hervorbrachte, kurz sich in allen Beziehungen wie Oxalsäure verhielt. Dass die letztere in der That vorlag, wurde durch die Elementaranalyse der mit reinem Aether ausgezogenen und noch einmal aus Wasser umkrystallisirten Säure bestätigt. Beim Verdunsten des Aethers, mit welchem die Säure extrahirt worden war, blieb eine äusserst geringfügige Menge Substanz in Form einer öligen Säure, wesentlich noch unveränderter Diallylessigsäure, zurück. Bei längerem Stehen über Natronkalk schieden sich einige prismatische Kryställchen aus, welche wiederum nur Oxalsäure waren. Tricarballylsäure konnte nicht aufgefunden werden.

Ein wesentlich anderes Resultat lieferte die Oxydation der Diallylessigsäure mit Salpetersäure. Die letztere wurde vom spec. Gewichte 1,2 angewendet und allmälig zu der auf dem Wasserbade erwärmten Diallylessigsäure gegeben, bis die jedesmal eintretende lebhafte Entwickelung braunrother Dämpfe ganz aufhörte. Die saure syrupförmige Flüssigkeit wurde darauf mit Kaliumcarbonat genau neutralisirt und mit Bleiacetat versetzt, so lange sich der voluminöse schwere Niederschlag noch vermehrte. Letzterer wurde gesammelt, gut gewaschen, in destillirtem Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Das bleifreie Filtrat wurde stark eingeengt und liess nun beim langsamen Verdunsten eine noch gefärbte krystallinische Säure, welche durch Umkrystallisiren aus Aether, in dem sie sich übrigens schwer löst, gereinigt wurde. Sie resultirte nun ziemlich farblos, schmolz aber bei 152°, d. h. einige Grade tiefer als die reine Tricarballylsäure. Durch wiederholtes Umkrystallisiren abwechselnd aus Wasser und reinem Aether stieg der Schmelzpunkt indessen auf 157°. Die ihn erniedrigenden Verunreinigungen waren übrigens quantitativ so unbedeutend, dass schon die zum ersten Male aus Aether krystallisirte Säure bei der Verbrennung die normale Zusammensetzung besass, welche sich auch später nicht mehr änderte. Die Eigenschaften dieser Tricarballylsäure stimmten auch in allen übrigen Beziehungen genau zu den Angaben von Simpson und Claus. Sie war von dem von Miahle aus dem Tricarballylacetessigester gewonnenen Präparate auch in der äusseren Erscheinung nicht zu unterscheiden. (Dissertat. 1876. Lieb. Ann. 201. 45—54. 15. Jan. Würzburg.)

8. Technische Chemie.

Eduard Reyer, *Zinn in Tasmanien und Australien.* (Oesterr.-Z. **28**. No. 4 fgde. Januar und Februar).

Alfred Allen, *Stickstoff im Stahl.* Wenn Stahl in ClH gelöst wird, was bei Luftabschluss geschehen muss, so wird der im Stahle chemisch verbundene N zu NH_3 umgewandelt und zu NH_4Cl verbunden. Das entweichende, sich entwickelnde H-Gas muss noch, damit allfällige Spuren von NH_3 demselben entzogen werden, in ClH gewaschen werden. Der N Gehalt des Stahles rührt nicht von den in demselben eingeschlossenen Blasen her (vgl. F. C. G. Müller **79**. 234) und auch nicht aus den Reagentien, deren Reinheit erprobt wurde. Es enthielten: Bessemerstahl (Phönixhütte) 0,0107, Bessemerstahl (Atlashütte) 0,0148, Siemens Martinstahl 0.0063, Cementstahl (Brittain) 0,0086 bis 0,0094, detto (Jersop) 0,0090 bis 0,0086, doppelt raffinirter Scheerenstahl (Jersop) 0,0078, Gussstahl (Jersop) 0,0049, detto (Brittain) 0,0049, Clavierdraht 0,0020. (Engin. **38**. No. 714; Oest. Z. **28**. 65. 31. Jan.)

A. Frantz, *Gold im Alterthume.* Forts. v. S. 87. Gewinnung des Goldes. (B.-H.-Z. **39**. 41—43. 6. Febr.)

F. Dietzsch, Neuer *Goldfund in Persien.* (B.-H.-Z. **39**. 25—27. 23. Januar.)

Hermann Danert, Zur *Technik des Münzwesens.* (B.-H.-Z. **39**. 44—46. 6. Febr.)

Hermann W. Vogel, *Verstärken von Gelatinenegativen* nach dem modificirten Quecksilberverfahren von **Edwards**. E. empfiehlt folgendes Verfahren: 4 g $HgCl_2$ gelöst in 200 g Wasser dazu 6 g Jodkalium gelöst in 66 g Wasser. Es entsteht ein rother Niederschlag. Nachher fügt man hinzu 8 g Fixirnatron gelöst in 66 g Wasser, wodurch die Flüssigkeit wieder klar wird. Man kann diese Mischung in einer Schale anwenden, oder aufgiessen; sie wirkt sehr rasch, ein paar Secunden liefern die nöthige Intensität selbst beim dünnsten Negativ. Bei Hinzufügung von mehr Fixirnatron wirkt sie langsamer und giebt eine bessere Farbe. Nach dem Verstärken (selbstverständlich ist dieses nach dem Fixiren vorzunehmen) wasche man sorgfältig. Diese Verstärkung, sagt E., ist als die beste und bis jetzt einzig practische für Gelatinennegative anerkannt. Simpson hatte eine Anzahl Gelatinenegative seit 12 Monaten stehen, die, als zu dünn, als unbrauchbar bei Seite gesetzt worden waren und mit dem Edwards'schen Verstärker in wenigen Minuten intensive, druckbare Platten lieferten.

In der That gab derselbe dem Vf. sehr befriedigende Resultate; die Platten färben sich tief braunschwarz. Die Flüssigkeit bei obiger Zusammensetzung trübte sich etwas. Er mischte eine zweite mit der fünffachen Menge Jodkalium, so dass das entstehende rothe Quecksilberjodid von dem überschüssigen Jodkalium aufgelöst wurde. Diese Flüssigkeit blieb nach Zusatz des Fixirnatrons völlig klar und verstärkte fast ebenso gut, als die obige. Die von Edwards angegebene Quantität Jodkalium ist etwas grösser, als die Quantität, welche nöthig wäre, alles Quecksilberchlorid in Jodid überzuführen; die Quantität Fixirnatron ist, dem Aequivalentgewicht nach, mehr als doppelt so gross, als die zur Umwandlung des Jodquecksilbers in Hyposulfit nöthige. Jedenfalls bildet sich hier ein Doppelsalz von unterschwefligsaurem Natron und unterschwefligsaurem Quecksilber, dessen Zusammensetzung noch nicht bekannt ist. Für das Kalidoppelsalz giebt man die Formel 5 $(H_2S_2O_3)$ + $3(HgS_2O_3)$.

Der grosse Vortheil bei Anwendung dieser Quecksilber-Hyposulfit-Verstärkung ist der, dass sie unmittelbar nach dem Fixiren ohne vorhergehendes Auswaschen des Fixirnatrons verwendbar ist. Diesen Vortheil zeigen die andern nach dem Fixiren angewendeten Verstärkungsmethoden nicht. Diese erfordern im Gegentheil eine sehr sorgfältige Entfernung des Fixirnatrons, welches sonst zur Bildung secundärer Niederschläge, d. h. Schleier Veranlassung geben würde. Dass die Platten nach dem Verstärken mit Edwards Methode sorglich zu waschen sind, ist selbstverständlich. Die Theorie dieser Verstärkung ist noch nicht ganz klar. Vf. vermuthete Anfangs eine Entstehung von Schwefelsilber oder Schwefelquecksilber. Diese tritt jedoch nicht ein. Die Platten nehmen eine eigenthümliche graugrüne Farbe an, die der ähnlich ist, welche eine reine Jodquecksilberverstärkung (10 Theile Jodkaliumlösung 1 : 10, 10 Theile Quecksilberchloridlösung 1 : 50) liefert. Nur wirkt letztere bedeutend rascher und intensiver. Er verstärkte die eine Hälfte einer Stereoplatte mit Quecksilberjodid, die andere Hälfte nach Edwards', so dass in der Durchsicht beide gleich intensiv erschienen. Die erste Hälfte erschien dann in der Aufsicht mehr gelbgrün. Wurden dann beide Hälften gleichzeitig mit einer concentrirten Fixirnatronlösung behandelt, so schwächte sich zunächst die mit Quecksilberjodid verstärkte Hälfte, sehr bald aber auch die andere, und schliesslich erschienen beide wieder so dünn, als seien sie nicht verstärkt.

Diese Thatsache beweist, dass eine Schwefelsilber- oder Schwefelquecksilberverbindung nicht eintritt, denn beide Körper werden durch Fixirnatron nicht gelöst. Die stärkere Wirkung des reinen Jodsilberverstärkers, gegenüber dem Edwards'schen, ist wohl darauf

zurückzuführen, dass sich durch Jodquecksilber grünes Silberjodür neben Quecksilberjodür bildet:

$$2\,HgJ_2 + 4\,Ag = 2\,Ag_2J + Hg_2J_2$$

Durch die Gegenwart des Fixirnatrons in EDWARDS' Verstärker wird aber das gebildete Silberjodür wahrscheinlich sogleich wieder zersetzt, es zerfällt in Jodsilber, welches sich in Fixirnatron auflöst und metallisches Silber:

$$Ag_2J = Ag + AgJ.$$

Es bleibt demnach nur das Quecksilberjodür als verstärkendes Material übrig, welches erst durch concentrirte Fixirnatronlösungen zersetzt werden kann. (Phot. Mitt. **16**. 240—42. Januar. Berlin.)

Hermann W. Vogel, Ueber EDER's *Eisenoxalatentwickler*. Die Präparation des Eisenentwicklers nach Dr. EDER hat sich bei Versuchen im Atelier der technischen Hochschule sehr gut bewährt. Da jetzt neutrales oxalsaures Kali in guter Qualität im Handel vorkommt, so empfiehlt sich folgende Herstellungsart: a. 260 g neutrales oxalsaures Kali. 1000 g Wasser. — b. 100 g Eisenvitriol, 300 g Wasser. 2—3 Tropfen Schwefelsäure. Diese beiden Lösungen halte man im Vorrath und mische beim Gebrauch 3 Volum a. mit 1 Volum b. Zusatz von Bromkalium ist bei Gelatineplatten von WRATTEN nicht nöthig. (Phot. Mitt. **16**. 242. Januar.)

Abney, Neue *Präparation der Gelatine-Emulsion*. (Phot. Mitt. **16**. 244—45. Januar.)

E. von Schlicht, Ueber die *Herstellung der Gelatineemulsion* bezüglich des von MONCKHOVEN vorgeschlagenen Ammoniakzusatzes. (Phot. Mitt. **16**. 245—46. Januar.)

C. Fabre, Verschiedenes über *Bromgelatineverfahren*. (Phot. Mitt. **16**. 253—55. Jan.)

Ueber die Function der vegetabilischen Gefässe,

von

JOSEF BOEHM.

Seit Langem werden die vegetabilischen Gefässe überhaupt und speciell die des saftleitenden Holzes transpirirender Pflanzen widerspruchslos als luftführende Organe betrachtet. SCHLEIDEN (Grundzüge der wissenschaftl. Bot. 1. Aufl. 1844. 13 u. 219) sprach sich hierüber in folgender Weise aus: „Dass das ausgebildete Gefäss regelmässig nur Luft führt, ist so klar, dass man sich wundern muss, wie je ein Streit darüber entstehen konnte, da schon das unbewaffnete Auge darüber aufklären konnte. Die Spiralgefässe erscheinen weiss, wenn man sie auf der Schnittfläche eines Pflanzentheiles betrachtet. weil sie Luft enthalten.“

Aus viel zwingenderen Gründen als den von SCHLEIDEN angeführten konnte an der Lufterfüllung der vegetabilischen „Tracheen“ kein Zweifel bei jenen Physiologen aufkommen, welche die Ansicht vertraten, dass beim Saftsteigen nur das Imbibitionswasser der Zellwände in Bewegung sei; nach dieser Hypothese müssten ja selbst die Zelllumina des saftleitenden Holzes wasserfrei sein.

In meiner Abhandlung über die Wasserbewegung in transpirirenden Pflanzen (Landwirthschaftl. Versuchsstat. **20**. 357—89. 1877) habe ich den Nachweis geliefert, dass nach Sistirung der Transpiration die Gefässe vieler Pflanzen mit Saft erfüllt sind. Seither (Warum steigt der Saft in den Bäumen? Wien bei FAESY und FRICK 1878; Forschungen auf dem Gebiete der Agriculturphysik **1**.; Les causes de l'ascension de la sève, Ann. des sc. nat. bot. 1878) habe ich mich überzeugt, dass dies auch zur Zeit lebhafter Transpiration der Fall ist und dass in die Tracheen der betreffenden Gewächse nur bei gehemmter Wasserzufuhr durch die Wurzeln Luft eingesaugt wird.

Die Methode, um sich von dem Wassergehalte der Gefässe zu überzeugen, ist ebenso einfach als untrüglich; sie besteht darin, dass 1—2 cm dicke und gegen 50 cm lange Zweige von einem Ende aus unter Quecksilberdruck mit Luft injicirt werden. Es erweisen sich hierbei entweder meist alle

Gefässe des Querschnittes (z. B. Acer, Aesculus, Betula, Tilia etc.), oder doch die des peripheren Holzes (z. B. Salix, Syringa) bei einem Ueberdrucke von einer Atmosphäre als impermeabel, während aus denselben oft eine zuckerhaltige Flüssigkeit ausgetrieben wird, welche in der Regel sofort wieder versiegt. Bei Zweigen, aus denen durch comprimirte Luft kein Saft ausgetrieben wird, geschieht dies, wenigstens in der Mehrzahl der Fälle, wenn dieselben halbirt und die oberen Hälften in gleicher Weise behandelt werden. Durch 3—4 cm lange Zweigstücke, sowie durch (gebrühte oder entrindete u. dann) getrocknete Zweige entweicht comprimirte Luft in grossen Blasen.

Dass diese Erscheinungen durch den Wassergehalt der Gefässe bedingt sind, ist wohl ganz selbstverständlich. Ein bekannter, höchst einfacher Versuch beweist aber, dass jedenfalls ein Theil der Gefässe der betreffenden Pflanzen auf grosse Strecken ausschliesslich mit Wasser erfüllt ist. Abgeschnittene Zweige, aus welchen mittels comprimirter Luft Saft ausgetrieben werden könnte, sind nämlich für Wasser schon bei sehr geringem Drucke durchlässig. Häufig genügt selbst bei mehr als meterlangen (senkrecht gestellten) Zweigen schon das Gewicht eines Wassertropfens, womit die obere Schnittfläche benetzt wird, um die fast sofortige Befeuchtung der unteren Schnittfläche zu bewirken. Bei derartigen Versuchen mit etwas dickeren Weidenzweigen zeigt sich, dass nur das äussere Holz besonders leicht Wasser durchtreten lässt. Werden solche Zweige mittels Quecksilberdruck unter Wasser mit Wasser injicirt, so entweichen vorzüglich aus dem inneren Holze zahlreiche Luftbläschen, durch welche die Continuität der Wasserfäden in den Gefässen unterbrochen und die geringere Permeabilität der letzteren für Wasser bedingt wurde.

Mit der Wassererfüllung der Gefässe scheint jedoch die von v. Höhnel beobachtete Erscheinung beim Abschneiden von Zweigen unter Quecksilber in unlösbarem Widerspruche zu stehen. Dieser Widerspruch ist jedoch, wie man sich leicht überzeugen kann, in der That nur ein scheinbarer und findet seine Lösung in dem Umstande, dass bei Pflanzen mit saftführenden Gefässen die jüngsten Tracheen zum grossen Theile Luft von sehr geringer Tension enthalten. Nur in diese Gefässe wird beim Abschneiden der Zweige unter Quecksilber letzteres eingetrieben. Die Höhe, bis zu welcher das Quecksilber steigt, ist bei gleicher Gefässweite theils von der Lufttension, theils von dem Abstande und der Grösse der in den Tracheen enthaltenen Wassertröpfchen bedingt. Dadurch erklärt sich auch die weitere, ebenfalls von v. Höhnel gemachte Beobachtung, dass längere Zweige selbst nach mehrstündigem Liegen in Luft noch Quecksilber einsaugen, wenn sie in einiger Entfernung von der alten Schnittfläche unter Quecksilber durchschnitten werden. Beim Fällen der Zweige in Luft drang diese nur so weit in die Gefässe ein, bis der Reibungswiderstand der nun näher an einander geschobenen Wassertropfen und der dazwischen befindlichen Luft dem äusseren Luftdrucke das Gleichgewicht hielt. Aus den 20 cm langen Enden eines am 30. August unter Quecksilber abgeschnittenen Zweiges von Caragana frutescens und Ulmus campestris wurde durch comprimirte Luft gleichzeitig Wasser und Quecksilber ausgetrieben.

Nicht bei allen Pflanzen enthalten die Gefässe des saftleitenden Holzes Flüssigkeit. Bei 50 cm langen fingerdicken Zweigen von Ailantus, Amorpha, Catalpa und Robinia sind die Gefässe des jüngsten Holzes für comprimirte Luft sehr gut permeabel, die des älteren Holzes aber selbst bei nur 3 cm langen Zweigstücken sowohl für Wasser als für Luft entweder gar nicht (Catalpa, Robinia) oder nur sehr schwer (Ailantus, Amorpha) durchlässig.

Die mikroskopische Untersuchung giebt sofort Aufschluss über die Ursache dieser Impermeabilität. Bei Catalpa u. Robinia sind die Gefässe des älteren Holzes völlig mit Thyllen, bei Ailantus und Amorpha aber theilweise mit einer gummiartigen Substanz erfüllt. Aehnlich wie die Zweige von Catalpa und Robinia verhalten sich auch die von Quercus, nur ist die Gefässerfüllung mit Thyllen weniger constant und stets sehr unvollständig.

Der Inhalt der Gefässe des saftleitenden Holzes ist also nicht nur bei verschiedenen Pflanzen, sondern selbst bei einem und demselben Individuum bestimmter Gewächse ein ziemlich variabler, und es fragt sich vor allem Anderen, wodurch diese Verschiedenheit wohl bedingt ist.

Die in der Entwickelung begriffenen Gefässe führen natürlich einen flüssigen Inhalt, welcher später von den saftleitenden Zellen aufgesaugt wird. Aus der von v. Höhnel constatirten Thatsache, dass die Luft in den jungen Gefässen eine nur sehr geringe Tension besitzt, folgt mit absoluter Nothwendigkeit, dass der Inhalt der benachbarten saftleitenden Zellen unter einem noch geringeren Drucke steht, denn sonst wäre die Ueberführung des ursprünglichen (flüssigen) Gefässinhaltes in dieselben physikalisch unmöglich.

Bei sehr vielen, oder vielmehr bei den meisten Pflanzen wird, wenn man die Zweige im Sommer unter Quecksilber abschneidet, nur von den allerjüngsten Gefässen Quecksilber eingesaugt. Während des Winters füllen sich auch die peripherischsten Gefässe entweder mit Wasser oder mit Luft; fast ganz mit Saft erfüllen sich die Gefässe jener zahlreichen Sträucher u. Bäume, deren Zweige schon bei dem Drucke eines Wassertropfens für Wasser permeabel sind. Ausschliesslich mit Luft von gewöhnlicher Tension füllen sich die Tracheen bei Ailantus, Amorpha, Catalpa, Robinia, Quercus.

Die Ursache, warum die jüngsten Gefässe wenigstens theilweise entleert werden und sich bei der Mehrzahl der ausdauernden Stammpflanzen erst nach starker und anhaltender Verminderung der Transpirationsintensität oder nachdem sie von einer neuen Holzschicht bedeckt sind, wieder mit Saft füllen, liegt wohl darin, dass, wie dies schon v. Höhnel hervorgehoben hat, die Saftleitung vorzüglich in dem jüngsten Holze erfolgt, und dass, wie wir weiter unten sehen werden, die Wasserbewegung in transversaler Richtung mit bedeutenden Schwierigkeiten verbunden ist. Dass sich aber die ihres flüssigen Inhaltes beraubten Gefässe nicht sofort mit Luft von gewöhnlicher Tension füllen, kann offenbar nur durch den Bau der jungen Tracheenwände bedingt sein. Durch den Umstand, dass sich die älteren Tracheen bei bestimmten Pflanzen mit Wasser und bei anderen mit Luft füllen, wird bewiesen, dass im ersteren Falle in die Gefässe aus den saftleitenden Holzzellen leichter Wasser als irgend woher Luft eingesaugt werden kann und dass bei den Pflanzen der zweiten Art das Umgekehrte der Fall ist.

Schon wiederholt habe ich darauf hingewiesen, dass die Gefässe überall dort mit Thyllen oder einer gummiartigen Substanz gefüllt sind, wo gesundes Holz an abgestorbenes grenzt, somit unter Anderem stets an bestimmten, durch eine mehr oder minder dunkle Färbung und häufig auch durch grössere Dichte ausgezeichneten Stellen von Aststumpfen. — Ob die Gefässerfüllung mit Thyllen oder mit Gummi erfolgt, ist für die Pflanzengattung nicht minder charakteristisch, wie z. B. ihr Blüthenbau. Die Thyllen sind in der Regel von etwas Gummi begleitet. — Die gummiartige Substanz ist in kochender Salpetersäure meist leicht, bei den Correen aber nur sehr schwer löslich.

Thyllen und Gummi entstehen in gleicher Weise aus den Nachbarzellen der Gefässe, indem ein Theil ihres Inhaltes sich durch die Poren in letztere

entleert. Bestehen die in die Gefässe ergossenen Tröpfchen aus Protoplasma, so bekleiden sie sich alsbald mit einer Cellulosehaut und werden zu Thyllen. Die Ansicht, dass die Thyllenwand nichts Anderes sei als die ausgestülpte u. fortgewachsene Zell- oder Gefässwand oder gar beides zugleich, muss ich als entschieden irrig bezeichnen. Die Gummitropfen bleiben selten u. meist nur stellenweise (gegen das gesunde u. vertrocknete Holz hin) isolirt, meist vereinigen sie sich zu kürzeren oder längeren Würsten oder bilden einen Ueberzug auf der inneren Gefässwand. Bei spärlichem Gummiergusse verbreiten sich die Tropfen bisweilen quer durch das ganze Gefäss, z. B. bei Ailantus, vielen Arten von Spiraea etc. — In beiden Fällen, d. h. sowohl bei der Gefässerfüllung mit Thyllen als mit Gummi, wird das Holz der Aststumpfe für Wasser und Luft völlig impermeabel.

Der Vortheil, mit welchem zunächst die Gefässerfüllung der Aststumpfe für die Pflanze verbunden ist, liegt auf der Hand. Wenn die Verwundung während der Vegetationszeit stattfindet, werden die geöffneten Gefässe alsbald wieder verschlossen und so das Pflanzeninnere vor der Einwirkung schädlicher äusserer Agentien geschützt. Die Kenntniss dieser Thatsache ist auch von praktischer Wichtigkeit. Es ergiebt sich daraus, dass die Grünästung besonders dort, wo die Theerung der Wunden aus irgend einem Grunde unthunlich ist, nicht, wie vielfach behauptet wird, im Herbste, sondern während der Vegetationszeit durchgeführt werden soll. In Folge des weiteren Umstandes jedoch, dass, wie Rob. Hartig (Die Zersetzungserscheinungen des Holzes der Nadelholzbäume und der Eiche. 1878. 133 ff.) mit Recht hervorhebt, beim Fällen der Aeste zur Zeit der Saftfülle die Rinde der Stumpfe eine Strecke weit vom Holzkörper losgelöst und dadurch ein neuer Infectionsherd geschaffen wird, scheint es mir, dass als die günstigste Zeit für die Grünästung ohne Theerung das Frühjahr, bevor die Cambiumthätigkeit begonnen hat, bezeichnet werden muss.

Auf die nun zunächst liegende Frage, durch welche Ursachen der Verschluss offen gelegter Gefässe unter Vermittelung der Nachbarzellen wohl veranlasst sein dürfte, möchte ich Folgendes bemerken.

Thyllenbildung und Gummiabscheidung in die Gefässe erfolgt nicht nur bei Aststumpfen, sondern ausnahmslos auch im Kernholze. Zu einem diesbezüglichen Schulversuche eignen sich ganz vorzüglich lufttrockne Zweige jener Arten von Rhus, deren Splint (mit saftführenden Gefässen) sehr bald in gelbbraun gefärbtes, thyllenhaltiges Kernholz übergeht. Letzteres ist für comprimirte Luft völlig impermeabel. — Aber nicht nur im Kern-, auch im saftleitenden Holze sind die Gefässe mancher Pflanzen mit Thyllen erfüllt oder gummihaltig. Es ist dies in der Regel bei jenen Bäumen und Sträuchern der Fall, deren jüngste Gefässe während der Vegetationszeit mit Luft von sehr geringer, nach dem Blattfalle aber mit solcher von gewöhnlicher Tension (nicht aber mit Wasser) erfüllt sind. Bei Robinia erfolgt die vollständige Gefässerfüllung mit Thyllen und bei Amorpha und Ailantus die unvollständige mit Gummi bereits im zweiten Jahre, so dass bei diesen Pflanzen nur die Gefässe des jüngsten Holzes für Luft permeabel sind.

Die eben geschilderten Verhältnisse, sowie die Vorgänge in Zweigstumpfen und mehrere noch zu erörternde diesbezügliche Erscheinungen bei Weiden-Stecklingen führten mich zur Ueberzeugung, dass die Thyllenbildung und Gummiabscheidung in die Gefässe durch Erfüllung der letzteren mit Luft von gewöhnlicher Tension veranlasst ist.

Was nun die Function der Gefässe des saftleitenden Holzes anlangt, so ist es selbstverständlich, dass dieselbe je nach der Art ihres Inhaltes bei ver-

schiedenen Pflanzen eine verschiedene ist. Wir wollen uns zunächst mit der Function der saftführenden Gefässe beschäftigen. — Aus der nackten, viel bestrittenen und doch so leicht beweisbaren Thatsache, dass die Gefässe des saftleitenden Holzes sehr vieler Pflanzen auch zur Zeit der lebhaftesten Transpiration mit Flüssigkeit erfüllt sind, ergiebt sich, dass die schon vor mehr als 100 Jahren von REICHEL (De vasis plantarum spiralibus, 1758) vertretene Ansicht über die Saftwege und die Ursache des Saftsteigens nicht so widersinnig war, wie es von späteren Forschern, welche für ihre Hypothesen mindestens keine besseren Gründe hatten, dargestellt wurde.

Zum Studium über die Function der saftführenden Gefässe verwendete ich ausschliesslich zwei- bis dreijährige, 50 cm lange Zweige der Bruchweide (Salix fragilis) und Pflanzen, welche aus solchen, mit ihrem unteren Ende in Wasser getauchten Stecklingen gezogen wurden. — Zweige, welche Ende April oder nach erfolgter Belaubung abgeschnitten und mit einem Ende sofort in Wasser gestellt werden, vergrössern ihr Gewicht alsbald um 10—20 und in manchen Fällen sogar fast um 30 p. c. In gleicher Weise verhalten sich auch die Zweige, wenn sie vorerst während 1—2 Minuten unter Quecksilberdruck mit Wasser injicirt wurden (wodurch sie nur unbedeutend schwerer werden), zum Beweise, dass die Gewichtszunahme der Stecklinge nicht durch Wasseraufnahme in früher lufterfüllte Gefässe bedingt ist. Die Wasseraufsaugung ist hier offenbar durch dieselbe Ursache veranlasst wie bei frischen Aststumpfen, bei denen dieselbe, wie ich gezeigt habe, auch nach Anbringung von Kerbschnitten auf den entgegengesetzten Seiten, d. i. bei Ausschluss der Gefässe, erfolgt: das Wasser wird von den saftleitenden Zellen, deren Inhalt in Folge des mit Schwierigkeiten verbunden gewesenen Wasserbezuges von der Wurzel her unter einem relativ geringen Drucke steht, aufgesaugt. Daraus erklärt es sich auch, warum bei derartigen Versuchen während des Winters die Gewichtszunahme meist unter 5 und nur selten gegen 10 p. c. beträgt. Das Gleiche ist auch im Sommer der Fall, wenn die im feuchten Boden wurzelnden Pflanzen, deren Stengel man zu verwenden beabsichtigt, entlaubt und, um die Verdunstung völlig zu verhüten, während einiger Tage in feucht gehaltene Tücher eingeschlagen wurden. — Wären bei der Wanderung des Saftes von der Wurzel bis zu den Zweigspitzen keine Widerstände zu überwinden, so würden die Zellen so viel Wasser aufsaugen, bis ihr Inhalt unter dem Drucke der äusseren Atmosphäre stände und die abgeschnittenen Zweige könnten als Stecklinge (d. i. nachdem sie mit einem Ende in Wasser gestellt wurden) nicht an Gewicht zunehmen, und von Aststumpfen könnte kein Wasser aufgesaugt werden.

Die Gewichtszunahme der mit einem Ende in Wasser gestellten Weidenzweige dauert bei gewöhnlicher Zimmertemperatur durchschnittlich nur 5 bis 6 Tage, dann folgt Gewichtsabnahme. Werden Stecklinge bei beginnender Gewichtsverminderung gebrüht und getrocknet, so erweisen sich die Enden derselben für comprimirte Luft nur sehr unvollständig permeabel und bei der mikroskopischen Untersuchung wird sofort die Ursache dieses Verhaltens klar: es ist durch Thyllenbildung bedingt. — Obwohl also die Gewichtszunahme der in Wasser gestellten Weidenzweige nicht durch Wasseraufnahme in die Gefässe (sondern in die saftleitenden Zellen) bedingt ist, so erfolgt dieselbe andererseits doch nur so lange, als die Wasserleitung zu den oberen Zweigtheilen durch die Gefässe vermittelt wird. Der Grund hierfür liegt auf der Hand. Nach erfolgtem Gefässverschlusse muss, sowie bei den Mutterpflanzen der Zweige, der Wasserimport wieder ausschliesslich durch Vermittelung von Zellen erfolgen und das Wasser hat bei seiner Wanderung durch die Zellenwände mannigfache Widerstände zu überwinden. Mit der

Zunahme dieser Widerstände muss die Vergrösserung der saugenden Kraft gleichen Schritt halten, d. h. es muss sich in gleichem Verhältnisse der Druck in den saftleitenden Zellen vermindern, was, wie aus dem Gewichtsverluste der Stecklinge bei eintretender Thyllenbildung in den Enden der (übrigens vorläufig sonst noch ganz mit Wasser erfüllten) Gefässe erhellt, durch den Verlust eines Theiles ihres flüssigen Inhaltes erzielt wird. — Da die Gewichtszunahme frischer Stecklinge durch die geringe Spannung der Zellluft und durch den ungehinderten Wassertransport in den Gefässen bedingt ist, so ist es von vornherein zweifellos, dass die Erscheinung nicht alterirt werden kann, wenn der Versuch mit Zweigen gemacht wird, welche früher in heissem Wasserdampfe getödtet wurden. Die Gewichtszunahme erfolgt allerdings langsamer als bei lebenden Zweigen, dauert aber in der Regel 6—7 Wochen. Erst nach 4—5 Monaten zeigte sich bei einem Versuche mit 24 solchen Zweigen oft eine geringe Gewichtsabnahme, welche wohl zweifellos durch Pilze, die sich massenhaft ansiedelten, veranlasst war. Bei einer anderen Versuchsreihe mit gleichfalls 24 Zweigen, welche aber nach dem Brühen halbirt wurden, dauerte die Gewichtszunahme selten über 4 Wochen und betrug bei beiden Hälften zusammen in Bezug auf das Frischgewicht des ganzen Zweiges 33—41 p. c. Die Ursache dieser Verschiedenheit zwischen kurzen und langen Zweigen liegt offenbar darin, dass die Wasserzufuhr zu den oberen Zweigtheilen durch die Gefässe vermittelt wird. Bei einer gewissen Zweiglänge würden die Spitzen sehr bald vertrocknen.

Was bei den Versuchen mit gebrühten Zweigen besonders auffällt, ist die enorm grosse Wassermenge, welche von nur 25 cm langen Stücken aufgesaugt wird. Bei der mikroskopischen Untersuchung erweisen sich nicht nur alle Gefässe, sondern auch sämmtliche Zellen ganz mit Wasser erfüllt. Es wurde also die in den Zellen enthalten gewesene Luft nach und nach vollständig absorbirt und an ihre Stelle Wasser eingesaugt.

Angesichts des Umstandes, dass sich die Zellen gebrühter Stecklinge endlich ganz mit Wasser erfüllen, ist die Frage nicht nur berechtigt, sondern im Gegentheile gar nicht zu umgehen: ob die dauernde theilweise Lufterfüllung lebender Stecklinge gewissermaassen nur eine zufällige Folge mechanischer Verhältnisse (des nach Obliteration der Gefässenden schwierig gewordenen Wasserbezuges), oder ob dieselbe eine physiologische Nothwendigkeit ist, in dem Sinne, dass eine ganz mit Saft erfüllte Holzzelle auf die Dauer überhaupt nicht lebensfähig wäre. Diese Frage kann nur durch Versuche beantwortet werden, bei welchen es sämmtlichen Zellen der Stecklinge ermöglicht wird, sich andauernd ohne Kraftaufwand mit Wasser zu versorgen.

Schon in einer 1867 publicirten Abhandlung (Physiologische Bedingungen der Bildung von Nebenwurzeln bei Stecklingen der Bruchweide, Sitzber. der k. Akad. d. Wiss. in Wien, **56.** 1. Abth. 1867. 729) habe ich gezeigt, dass grün berindete Weidenstecklinge nicht nur nicht absterben, wenn sie (selbst in zugeschmolzenen Röhren) ganz unter Wasser dem vollen Tageslichte ausgesetzt werden, sondern dass sie sich vielmehr bewurzeln und aus ihren Knospen kleinblätterige Triebe entwickeln. Bei Wiederholung der Versuche in den Jahren 1876—1878 habe ich mich überzeugt, dass sich die Holzzellen der prächtig vegetirenden Zweige endlich ganz mit Wasser erfüllen. Die Gewichtszunahme der (ihrer Wurzeln und Triebe beraubten) Zweige betrug nach 4—5 monatlicher Cultur oft über 40 und in einem Falle sogar 68 p. c. des ursprünglichen Gewichtes, war aber, wie wir noch weiter unten erörtern werden, theilweise durch ein oft nicht unbedeutendes Dickenwachsthum bedingt. — Der für Athmung und Wachsthum der unter Wasser cultivirten Zweige nothwendige Sauerstoff wird in der grünen Rinde aus Kohlen-

säure — einem Producte innerer Athmung — abgespalten (Ueber die Entwickelung von Sauerstoff aus grünen Zweigen unter ausgekochtem Wasser im Sonnenlichte. Ann. Chem. **185.** 248. 1877).

Die theilweise Lufterfüllung der saftleitenden Holzzellen ist also nicht an sich eine unerlässliche Lebensbedingung derselben, sondern eine durch anatomische und physikalische Verhältnisse bedingte Folge der Art u. Weise. wie in ihnen das Wasser geleitet wird. Die Ausscheidung von Luft in einer während ihres cambialen Zustandes mit Saft erfüllt gewesenen Holzzelle ist durch die Unmöglichkeit des sofortigen völligen Wiederersatzes ihres flüssigen Inhaltes, welchen dieselbe theilweise an die Nachbarzellen abzugeben veranlasst wurde, bedingt.

In Folge der bei verschiedenen Pflanzenarten verschiedenen Grösse der Filtrationswiderstände, welche das Wasser bei seiner Wanderung zu überwinden hat, muss auch die Tension der in den saftleitenden Holzzellen enthaltenen Luft sehr verschieden sein. Wären die letzteren sehr elastische Bläschen, wie die des parenchymatischen Holzes der Papayaceen, der Blätter und blattartigen Organe, so würden dieselben auch immer ganz mit Saft erfüllt sein.

Durch Beseitiguug der Hindernisse, welche das von den Wurzeln aufgenommene Wasser auf seinem Wege durch den Stamm zu überwinden hat, füllen sich die saftleitenden Zellen ganz mit Flüssigkeit. Werden andererseits solche Zweige nach beiläufig zweimonatlicher Cultur unter Wasser mit Ausnahme ihres unteren Endes aus dem Wasser gehoben, so verringert sich sofort ihr Gewicht und in den früher nur safthaltigen Zellen scheidet sich wieder eine gewisse Menge Luft ab, ganz so, wie dies bei den aus dem cambialen in den reifen Zustand übergehenden Holzzellen der Fall ist. Die Luftabscheidung in den starrwandigen saftleitenden Holzzellen ist also eine einfache Folge der Druckverminderung in diesen. Veranlasst ist diese Druckverminderung durch die Reibungswiderstände, welche beim Wassertransporte zu den verdunstenden Theilen zu überwinden sind. Höchst merkwürdig und mir bisher völlig räthselhaft ist es aber, warum aus dem aufsteigenden Wasser in die saftleitenden Zellen nicht so lange Luft abgeschieden wird, bis sich dieselbe mit der äusseren Atmosphäre im Gleichgewichte befindet. Da dies bei andauernder Verdunstung selbstverständlich erst nach völliger Erfüllung der Zellen mit Luft möglich wäre, so hätte damit allerdings auch das Saftsteigen ein Ende.

Die Ursache, warum die jüngsten Gefässe des Splintes ihres ursprünglichen flüssigen Inhaltes zum grossen Theile beraubt werden und sich alsbald wieder mit Wasser füllen, kann, wie schon bemerkt, nur darin liegen, dass die Saftleitung vorzüglich in dem jüngsten Holze erfolgt. Belaubte Zweige, deren Holz ringsum tief eingeschnitten wird, vertrocknen allerdings nicht, es wird aber dadurch nur bewiesen, dass im Nothfalle der Wassertransport auch ausschliesslich von dem älteren Holze besorgt werden kann. In Anbetracht der Unwahrscheinlichkeit, dass die jüngsten Gefässe des saftleitenden Holzes gar keine Luft enthalten und da andererseits etwas ältere Gefässe, wie ihre Permeabilität für Wasser bei sehr geringem Drucke beweist, jedenfalls auf weite Strecken ganz mit Saft erfüllt sind, muss man annehmen, dass die in den Tracheen vorhanden gewesene Luft von der eingesaugten Flüssigkeit absorbirt wird. Mit dem Druckwechsel in den saftführenden Hohlräumen wird also entweder Luft abgeschieden oder absorbirt. — Die fast völlige Erfüllung der Gefässe mit Flüssigkeit schliesst natürlich nicht aus, dass diese unter einem relativ geringen Drucke steht. Es ist leicht einzusehen, dass

dieser Druck kleiner sein muss, als der Druck in jenen Zellen, von welchen die Gefässe ihr Wasser bezogen haben.

Durch den Umstand, dass das Holz stark transpirirender Pflanzen viel wasserärmer ist als im Winter, wird die Frage nahe gelegt, wie viel Wasser wohl eine Pflanze, ohne zu Grunde zu gehen, überhaupt verlieren kann. Meine Hoffnung, hierüber vorerst bei Weiden, welche ich aus Stecklingen cultivirte, in's Klare zu kommen, erfüllte sich nicht nur nicht, sondern die Versuche führten mich im Gegentheile zur Ueberzeugung, dass eine auch nur halbwegs befriedigende Beantwortung der in vielfacher Beziehung so wichtigen Frage, in nächster Zukunft wenigstens und vielleicht überhaupt, nicht zu erwarten ist. Werden bei Pflanzen nach beiläufig zweimonatlicher Cultur die Wurzeln in feuchte Tücher eingeschlagen, so beginnen die jungen Triebe alsbald zu erschlaffen. Wird bei älteren, gegen 80 g schweren Pflanzen mit bereits ausgewachsenen Trieben die Wasserzufuhr in gleicher Weise sistirt, so können dieselben meist 10—15 p. c. leichter werden, ohne dass sich vorerst bei den Blättern Symptome von Wassermangel zeigen würden, höchstens dass die äussersten Spitzen derselben sich schwärzen und verschrumpfen. Anders verhalten sich jedoch die Wurzeln. Obwohl gegen directe Verdünstung geschützt, verschrumpfen die dünneren Enden schon zu einer Zeit, wo die Gefässe des Stammes noch grösstentheils mit Wasser erfüllt sind, zum Beweise, dass sich die durch Druckdifferenzen bedingte Saugung in der von mir wiederholt beschriebenen Weise bis zu den wasseraufsaugenden Wurzelzellen fortsetzt und dass dio osmotische Function der letzteren für die Wasserversorgung belaubter Pflanzen jedenfalls nicht von Belang ist. Besässen die Wurzelzellen unserer Versuchspflanze einen stark osmotisch wirksamen Inhalt, so müssten sie im Nothfalle dem Stamme Wasser entziehen, was jedoch niemals geschieht.

Werden Pflanzen, deren Wurzeln während einiger Zeit in feuchte Tücher eingeschlagen waren, wieder in Wasser gestellt, so werden sie wohl selbst bei andauernder Transpiration schwerer, ohne jedoch ihr ursprüngliches Gewicht wieder zu erreichen. Die schliessliche Differenz wächst mit der Grösse des Wasserverlustes und falls dieser mehrere Procent betrug, vergilben die Blätter (besonders die älteren) und fallen vor dem Vertrocknen ab. Nach einiger Zeit entwickeln sich, ohne dass die Pflanze jedoch mittlerweile schwerer geworden wäre, wieder neue Triebe und Blätter, und bei der nachherigen Untersuchung erweisen sich sämmtliche Gefässe, mit Ausnahme jener des peripheren Holzes, mit Thyllen erfüllt.

Thyllenbildung in sämmtlichen Gefässen des inneren Holzes erfolgt bei der Mehrzahl der Fälle nach 3—6 monatlicher Cultur der Pflanzen auch dann, wenn die Wasserzufuhr zu den Wurzeln nie sistirt wurde. Dass diese Thyllenbildung auch von der Transpirationsintensität ganz unabhängig ist, geht daraus hervor, dass sie regelmässig auch bei trieblosen Stecklingen, deren Knospen gleich bei beginnender Schwellung zerdrückt wurden, stattfindet. Die Ursache, warum nach mehrmonatlicher Cultur die Stecklinge (nach Entfernung der Wurzeln und Triebe) ungeachtet ihres oft ziemlich bedeutenden Dickenwachsthumes nur selten um ein Geringes schwerer, vielmehr in der Regel, und zwar oft nicht unbedeutend leichter geworden sind, als sie Anfangs waren, ist eine Folge der Thyllenbildung.

Wir haben oben gesehen, dass die Gefässerfüllung mit Thyllen oder mit einer gummiartigen Substanz normal bei jenen Pflanzen erfolgt, deren ältere Tracheen sich nicht mit Saft, sondern mit Luft von gewöhnlicher Tension

füllen. Bei Weidenstecklingen obliteriren aber, und zwar schon frühzeitig, nicht nur die Gefässe des oberen, sondern auch die des unteren, in Wasser getauchten Endes, und dasselbe geschieht, aber viel langsamer, auch bei Zweigen, welche ganz unter Wasser cultivirt werden. Diese Thatsachen berechtigen zu dem Schlusse, dass Thyllenbildung überhaupt dann erfolgt, wenn sich der gasförmige oder flüssige Gefässinhalt, wenigstens nahezu, unter dem äusseren Atmosphärendrucke befindet. — Es ist wohl mehr als wahrscheinlich, dass hierbei nicht der Druck an sich, sondern die Tension des (freien oder in Wasser gelösten) Sauerstoffes in Betracht kommt.

(Fortsetzung folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Patente: James Cochrane Stevensen, South. Shields, *Apparat zur Fabrication von Soda*. Abänderungen an den Verdampfungspfannen. (E. P. 4148 v. 18. Oct. 1878. — Charles Norrington, Plymouth, *Chargiren der Pyritöfen*. Vorrichtung zur Verhinderung des Entweichens schwefliger Säure. (E. P. 4139 v. 17. Oct. 1878. — Karl Philipp Kulmann und Karl August Lorenz, Idar und Oberstein, *Umwandlung von Achat in Onyx*. Einlegen in eine Beize von salpeters. Eisenoxyd (8 Tage). Bedeckung der Stellen, welche weiss bleiben sollen, mit einer Lösung von 1. Thl. Aetzkali und 1 Thl. Wasser, Brennen in dunkler Rothgluth. (D. P. 6740 v. 10. Nov. 1878.) — Jacob Will. Decastro, Newyork, *Klären und Entfärben von Zuckerlösungen durch Zinknitrat*. Versetzen der neutralen Lösung mit 0,1 p. c. Zinknitrat und Blut oder Eiweiss. (D. P. 7129 v. 19. Nov. 1878.). — Wilh. Grüne, Berlin. *Herstellung erhabener Schriftzeuge auf Glas und Porcellan*. Die Zeichnung wird mit eiuer Deckmasse aufgetragen, welche für Flusssäure nicht ganz undurchlässig ist (Lacke, Oelfirnisse, Fette, Druckfarbe), und die Platte geätzt. Die Zeichnung erscheint dann matt und erhaben, die Vertiefungen blank (D. P. 6676. v. 19. Nov. 1878.). — Jul. Wilh. Klinghammer, Braunschweig, *Apparat zur Sättigung von Lösungen, welche schweflige Säure aufnehmen*. Verbrennung von Schwefel im Luftstrom, Leitung der Gase durch eine verticale Absorptionscolonne. (D. P. 6389. v. 20. Dec. 1878.). — Th. Fleitmann, Iserlohn, *Vernickeln und Vercobalten von Eisen durch Schweissen*. (D. P. 7569. v. 15. Dec. 1878.)

Inhalt: Abney, Präparation der Gelatine-Emulsion 120. — Allen, A., Stickstoff im Stahl 119. — Anschütz, R., Fumar- und Maleïnsäureäther 117. — Boehm, Jos., Function der vegetab. Gefässe 120. — Bouchardat, G., Einwirk. der Wasserstoffsäuren auf Isopren 113. — Bredt, J., und R. Fittig, Brenzterebinsäure 115. — Cahours, A., und E. Demarçay, Fettsäuren aus Fetten 115. — Crow, J. K., Butallylmethylcarbinol 115. — Danert, H., Technik des Münzwesens 119. — Danesi, L., Einw. von Kaliumdichromat auf Essigsäure und Kaliumacetat 115. — Decastro, J. W., Klären und Entfärben von Zuckerlösungen durch Zinknitrat 128. — Dietzsch, F., Goldfund in Persien 119. — Ditte, A., Einw. des Salpetersäuremonohydrates auf Nitrate 113. — Eder, Eisenoxalatentwickler 120. — Eder, J. M., Reducirende Eigenschaften des Kaliumferrooxalates 113. — Edwards, Verstärken von Gelatinenegativen 119. — Engelhorn, Fr., Methakrylsäure 115. — Fabre, C., Bromgelatinverfahren 120. — Fittig, R., Ungesättigte Säuren 115. — Fleitmann, Th., Vernickeln und Vercobalten von Eisen durch Schweissen 128. — Frantz A., Gold im Alterthume 119. — Grüne, W., Herstellung erhabener Schriftzeuge auf Glas und Porcellan 128. — Howe, A. B., Aethylcrotonsäure 115. — Jourdan, Fr., Synthese der normalen Nonyls. 115. — Kahlbaum, G. W. A., Zur Kenntniss einfach gechlorter Crotonsäuren 116. — Kekulé, Aug., und H. Schrötter, Umwandlung von Propylbromid in Isopropylbromid 117. — Kessler, F., Angebliche Nichtexistenz der Pentathionsäure 113. — Klinghammer, J. W., Apparat zur Sättigung von Lösungen, welche schweflige Säure aufnehmen 128. — Kulmann, K. Ph. und K. A. Lorenz, Umwandl. von Achat in Onyx 128. — Letellier, A., Oxydation des Aethylalkohols durch ammoniakalisches Kupferoxyd 114. — Norrington, Ch., Chargiren der Pyritöfen 128. — Peligot, E., Lävulinsaurer Kalk 117. — Prätorius, G., Salze der Chlorchromsäure 113. — Reyer, Ed., Zinn in Tasmanien und Australien 119. — Rjabinin, Methyl- und Aethyläther des Diallylcarbinols 114. — Rücker, A., Zur Geschichte der Methylcrotonsäure 116. — Schirokoff, β-Dipropyl- und β-Diäthylenmilchsäure u. Oxydation des Allyldimethylcarbinols und Diallylcarbinols 116. — Schlicht, E. v., Herstellung der Gelatineemulsion 120. — Schnapp, H., Diäthylbetaoxybuttersäure 116. — Semlianizin, Allylmethylpropylcarbinol 115. — Sorokin, W., Structur des Diallyls 114; Entstehung von β-Methyloxyglutarsäure aus Diallylmethylcarbinol 117. — Stahl, K., L. Landsberg, Fr. Engelhorn und R. Fittig, Hydrosorbinsäure und Sorbinsäure 115. — Stevensen, J. C., Apparat zur Fabricat. v. Soda 128. — Tanatar, S., Dioxyfumarsäure 117. — Thomson, G. C., Zers. d. Substitutionsproducte der niederen Fetts. durch Wasser 115. — Vogel, H. W., Verstärken von Gelatinenegativen 119 Eder's Eisenoxalatentwickler 120. — Wolf, C., Diallylacetessigester und seine Derivate 117.

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

No. 9. **Chemisches Central-Blatt.** 3. März 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

J. W. Brühl, Die *chemische Constitution organischer Körper* in Beziehung zu deren *Dichte* und ihrem Vermögen, *das Licht fortzupflanzen*. Erster Theil. (Lieb. Ann. **200**. 139—232. C.-Bl. 1880. 17. Aachen, Techn. Hochschule.)

Potilitzin, Ueber die *gegenseitige Verdrängung der Haloide bei Abwesenheit v. Wasser.* (Ber. Chem. Ges. **12**. 2369—2374. 12. Jan. [13.* Nov. 1879.] Petersburg, Russ. phys.-chem. Ges.)

Truchot, Die *Instrumente Lavoisier's*. Bericht über einen Besuch des Vf's. zu La Canière (Puy-de-Dôme), wo sich die Instrumente, deren sich Lavoisier zu seinen Untersuchungen bedient hat, aufbewahrt sind. (Ann. Chim. Phys. [5.] **18**. 289—319. Novbr. 1879.)

Moitessier und **R. Engel**, Ueber die *Dissociationsspannung des Chloralhydrates und die Spannung des Chloralanhydriddampfes*. Bei ihren Untersuchungen über das Chloralhydrat haben die Vff. für diese Werthe Curven construirt; sie geben jetzt die Resultate ihrer Beobachtungen:

Chloralanhydrid				Chloralhydrat			
T.	F.	T.	F.	T.	F.	T.	F.
17	33	46,4	124,3	17,2	8	46,2	58
17,8	35,4	64,5	249,7	17,9	9,5	64,3	166,2
35	77,9	77,9	430,8	34,8	26,8	77,7	323,2

Die Werthe sind genau bis auf 2—3 mm. Das Chloralhydrat muss ziemlich lange erhitzt werden, bis das Quecksilber constant bleibt. Hierin liegt eine Fehlerquelle, die sich aber leicht vermeiden lässt. Eine andere liegt darin, dass das Chloralhydrat beim Erhitzen etwas freie Salzsäure giebt. Bei einem Versuche erhitzte man eine Röhre 8 Tage lang täglich eine Stunde; die Spannung sank allmälig von 66 bis 59 mm, freie HCl konnte im Rohre nachgewiesen werden. Die Vff. haben schon früher die vollkommene Dissociation des Hydrates zwischen 60 und 100° gezeigt. Den Argumenten von Würtz fügen Verff. noch das Folgende hinzu. Das Chloralhydrat verflüchtigt sich nicht im Dampfe des Chloralanhydrides bei einer Spannung, die höher ist als die Dissociationsspannung des Hydrates bei der Versuchstemperatur (**79**. 413); es folgt also unter diesen Bedingungen nicht den bekannten physikalischen Gesetzen. Bringt man Wasser in den Anhydriddampf bei einer Spannung, die höher ist, als die Dissociationsspannung des Hydrates, so sinkt das Quecksilber in der Röhre nicht, wie es geschehen würde, wenn der Chloralhydratdampf bei dieser Temperatur existirte, sondern steigt im Gegentheile. (C. r. **90**. 97—98. [12.*] Jan.)

Berthelot, Ueber die *Bildungswärme des Cyans*. (Ann. Chim. Phys. [5.] **18**. 345 bis 349. C.-Bl. 1879. 418.)

Berthelot, Ueber die *alkalischen Amalgame und den status nascens*. (Ann. Chim. Phys. [5.] **18**. 433—42. C.-Bl. 1879. 513.)

Berthelot, *Chemische Constitution der alkalischen Amalgame.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **18**. 442—57. C.-Bl. 1879. 514.)

4. Organische Chemie.

Riban, *Einwirkung von Zink auf Benzaldehyd.* In geschlossenen Gefässen bei 255° wurden als Hauptproducte benzoës. Zink, ein flüssiges Dikresyl, $C_{14}H_{14}$, und Anthracen, $C_{14}H_{10}$, erhalten. Verf. setzt diese Untersuchungen fort. (Bull. Par. [N. S.] **32**. 483. 5. Dec. [18.* Juli] 1879. Paris, Soc. Chim.)

P. Barbier, Einwirkung des *Essigsäureanhydrides auf aromatische Aldehyde.* Die Versuche wurden auf Salicyl-, Paraoxybenzoyl- u. Oxytoluylaldehyd ausgedehnt. Die letzteren beiden wurden durch Einwirkung von Chloroform auf flüssiges Kresol in Natronlauge dargestellt. Vf. hatte zur Zeit, als die Arbeit von Tiemann und Schotten (**78**. 436) über denselben Gegenstand erschien, bereits folgende Verbindungen im reinen Zustande erhalten: 1. Den flüssigen, bei 208° siedenden, von T. und Sch. *Orthohomosalicylaldehyd* genannten Körper und 2. die feste, in feinen Nadeln krystallisirende, bei 120° schmelzende und bei 110° erstarrende (T. und Sch. 115, resp. 105°) *Orthohomoparaoxybenzoylaldehyd* genannte Verbindung, wofür Vf. die Namen *flüssiger und fester Oxytoluylaldehyd* einführt. Das Verfahren, diese verschiedenen Aldehyde in Acetylverbindungen, die noch die Rolle von Aldehyden spielen, überzuführen, besteht darin, sie mit Acetanhydrid in geschlossenen Röhren auf 180° zu erhitzen. Als Beispiel beschreibt er die Behandlung des Salicylaldehydes. Man mischt 1 Mol. desselben mit 2 Mol. Anhydrid, schliesst das Gemenge ein und erhitzt es 6 Stunden lang im Oelbade auf 180°. Nach beendigter Reaction wird der Röhreninhalt fractionirt. Man erhält zwischen 110 und 120° Essigsäure, zwischen 120 und 160° Acetanhydrid, zwischen 160 und 200° etwas Salicylaldehyd; hierauf steigt das Thermometer rasch und zwischen 250 und 260° geht der Rest bis auf einen geringen harzigen Rückstand über. Durch eine zweite Destillation erhält man eine regelmässig zwischen 254 und 256° siedende farblose Flüssigkeit, welche sich leicht mit Natriumdisulfit verbindet. Die Analyse ergab die Formel des *Acetylsalicylaldehydes*; derselbe erstarrt in einer Kältemischung von Kochsalz und Schnee nicht.

Durch Anwendung desselben Verfahrens wurde erhalten: 1. *Acetylparaoxybenzoylaldehyd*, farblos, flüssig, bei 260° siedend; 2. *Acetyloxytoluylaldehyd* (aus flüssigem Aldehyd), farblos, flüssig, bei 267° siedend, nicht erstarrend in Eis und Salz; 3. *Acetyloxytoluylaldehyd* (aus festem Aldehyd), farblos, flüssig, Siedep. 275°. Alle diese Körper werden durch Barytwasser in Essigsäure und den entsprechenden Aldehyd umgewandelt.

Die Reaction, nach der diese Körper entstehen, ist folgende. Bei der Einwirkung des Acetanhydrides auf den Aldehyd entsteht ein Triacetylderivat nach der Gleichung (alte Formeln):

$$C_{14}H_4(H_2O_2)(O_2[-]) + 3C_8H_6O_6 = C_{14}H_4(C_4H_4O_4)(O_2,C_8H_6O_6) + C_4H_4O_4.$$

Dasselbe kann durch langes Waschen mit Natriumcarbonat isolirt werden; es krystallisirt in feinen Nadeln, bei 100° schmelzbar. Mittels dieser Verbindung kann man nach Belieben Diacetylsalicylaldehyd oder Acetylsalicylaldehyd erhalten. Denn wenn man das Product aus der Röhre mit Kalilauge von mittlerer Concentration behandelt, so wird der Aether des Phenoltheiles allein angegriffen:

$$C_{14}H_4(C_4H_4O_4)(O_2,C_8H_6O_6) + KHO = C_4H_3KO_4 + C_{14}H_4(H_2O_2)(O_2,C_8H_6O_6),$$

wodurch Diacetylsalicylaldehyd in grossen farblosen, bei 104—105° schmelzenden Krystallen entsteht. Wenn man dagegen destillirt, so wird durch die Wärme Aldehydäther zerstört:

$$C_{14}H_4(C_4H_4O_4)(O_2,C_8H_6O_6) = C_8H_6O_6 + C_{14}H_4(C_4H_4O_4)(O_2[-]).$$

(C. r. **90**. 37—39. [5.*] Jan. Besançon.)

E. Ador und **A. Rillet**, Ueber einige Derivate der drei *Toluylsäuren.* (Ber. Chem. Ges. **12**. 2298—2303. 12. Jan. [Nov. 1879.] Genf.)

Philipp Bedson, Ueber einige *Derivate der Phenylessigsäure.* Die Abhandlung enthält Mittheilungen über die Trennung von p- und o-*Nitrophenylessigsäure*, welche beide krystallinisch sind, jene schmilzt bei 150—151°, diese bei 137—138°; ferner: über p- und o-Bromderivate, welche aus Wasser in weissen Nadeln krystallisiren, jene schmilzt bei 114—115°, diese bei 103—104°. Auch eine Dibromphenylessigsäure wurde durch lange Einwirkung von Brom auf die Monobromsäure im Sonnenlichte gewonnen, sie krystallisirt in weissen Nadeln, schmilzt bei 114—115°. Besonders eingehend berichtet Vf. über die Bromnitrophenylessigsäure und die entsprechenden Amidosäuren (**77**. 325. u. 758). Ein drittes Isomeres wurde durch Nitriren von roher Bromphenylessigsäure erhalten. Diese β-Bromnitrophenylessigsäure krystallisirt aus Eisessig in dünnen durchsichtigen prismatischen Nadeln, Schmelzp. 162°, welche bei der Reduction β-Bromamidophenylessigsäure (Schmelzp. 186°) geben. (Chem. N. **40**. 287. 12. [2.*] Dec. 1879. London, Chem. Soc.)

E. Paternò und **P. Spica**, Ueber *Cymolcarbonsäure.* Eine solche wurde durch Schmelzen von Cymolcarbonsäureamid, $C_6H_3.C_3H_7.CH_3.CONH_2$, mit Kali oder durch Erhitzen desselben mit conc. Salzsäure auf 180° erhalten. (Gazz. chim. **9**. 400. Oct. 1879. Palermo.)

Edgar F. Smith und **G. K. Peirce**, Durch *Nitriren von Metachlorsalicylsäure* erhaltene Producte. Durch Behandlung mit Salpetersäure und dann mit K_2CO_3 erhielten Vff. eine Masse, aus der zwei isomere Kalisalze des *Chlordinitrophenols*, das eine identisch mit dem des α-Chlordinitrophenols von Faust und Saame, und ausserdem *Metachlornitrosalicylsäure* abgeschieden wurden. Von letzterer wurde das K-, Ba-Salz und der Aethyläther dargestellt. — Aus dem α-Phenol wurde ferner durch Behandlung mit Anilin *α-Chlordinitrophenolanilin*, $C_6H_2Cl(NO_2)_2OH—C_6H_5NH_2$, erhalten. (Ber. Chem. Ges. **13**. 35—36. 26. Jan. Pennsylvanien.)

Peter Griess, *Amidosäuren mit Alkoholradicalen*. Dreifach methylirte Amidosalicylsäure, $C_7H_4N(CH_3)_3O_3$; jodwasserstoffsaures Oxybenzbetaïn, $C_7H_4N(CH_3)_3O_3,HJ + H_2O$; salzsaures Oxybenzbetaïn, $C_7H_4N(CH_3)_3O_3,HCl$; Perjodid und Perbromid des Oxybenzbetaïns; Constitution des Oxybenzbetaïns. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2307—8. 12. Jan. [8. Dec. 1879.]).

O. Hesse, *Studien über Chinasäure, Chinon und damit verwandte Substanzen*. (Lieb. Ann. **200**. 232—55. 11. Dec. [28. Sept.] 1879. Feuerbach.)

Emil Fischer und **Otto Fischer**, Ueber *Farbstoffe der Rosanilingruppe*. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2344—53. 12. Jan. [24. Dec. 1879.] München.)

Oscar Jacobsen, Ueber die *Oxydation der Parasulfamintoluylsäure*. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2316—20. 12. Jan. [15. Dec. 1879.] Rostock.)

Edgar F. Smith, Eine *neue Base*. Ein im J. 1877 (Proc. Am. Phil. Soc. 4. Mai) beschriebenes Chlorderivat des Toluols $C_{21}Cl_{26}$ liess Vf. auf Anilin einwirken und erhielt eine Base, welche in dünnen breiten Blättchen krystallisirt, bei 230 unter Verkohlung schmilzt und mit Salzsäure ein in langen breiten farblosen Nadeln krystallisirendes Salz giebt. (Ber. Chem. Ges. **13**. 33—34. 26. Jan. [2. Dec. 1879.] Pennsylvanien.)

Ed. Posen, Ueber das *Phenyllactamid*. Amidohydrozimmtsäure giebt zwar mit Salzsäure ein gut krystallisirtes Salz; bei der Darstellung der Schwefelsäureverbindung trat aber Zersetzung ein: Man erhielt Krystalle von Phenyllactamid

$$C_6H_5—CH_2—CH\left\langle\begin{matrix}NH\\|\\CO\end{matrix}\right. \quad \text{oder} \quad C_6H_5—CH\left\langle\begin{matrix}——NH\\ \quad\;\;|\\CH_2—CO\end{matrix}\right.,$$

welches ohne Zersetzung bei 146—147° schmilzt. Die Darstellung von Metallsalzen der Amidosäure misslang vollständig. (Lieb. Ann. **200**. 97—99. 15. Jan. Strassburg.)

A. W. Hofmann, Ueber die *Einwirkung des Schwefels auf Phenylbenzamid*. Hierdurch wurde eine Base, $C_{13}H_9NS$, erhalten, welche nach

$$C_{13}H_{11}NO + S = C_{13}H_9NS + H_2O$$

entsteht. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2359—65. 11. Jan. [31. Dec. 1879.] Berlin.)

A. W. Hofmann, Ueber eine *Reihe aromatischer, den Senfölen und Sulfocyanaten isomerer Basen*. Vf. hat sich mit einer genaueren Untersuchung des *Chlorphenylsenföles*, C_7H_4ClNS, kurzweg *Chlorsenföl* (**79**. 542) genannt, beschäftigt. Er beschreibt zunächst die Darstellung aus Phenylsenföl und Phosphorpentachlorid — andere Methoden hatten sich nicht bewährt — und bemerkt bezüglich der Eigenschaften ergänzend, dass es an einem kalten Wintertage krystallisirt erhalten worden ist; Schmelzp. etwa 24°; Dampfdichte 82,4 (ber. 84,75). Mit $AuCl_3$ und $PtCl_4$ giebt es krystallisirende Doppelsalze, mit conc. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure *Chlornitrosenföl*, $C_7H_3ClNO_2NS$, beim Kochen mit Alkohol oder Erhitzen mit Wasser auf 200° *Oxyphenylsenföl*, daneben entstehen im letzteren Falle Anilin, Salzsäure, Kohlensäure und Schwefel:

$$C_7H_4ClNS + 2H_2O = C_6H_7N + HCl + CO_2 + S.$$

Durch Einwirkung von Natrium auf Chlorsenföl in absolutem Alkohol entsteht *Aethyloxyphenylsenföl*, krystallinisch, Schmelzp. 25°, welches mit $AuCl_3$ und $PtCl_4$ sehr schöne Prismen giebt. *Acetyloxyphenylsenföl*, $C_7H_4(OC_2H_3O)NS$, wird durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Oxysenföl erhalten; *Amidophenylsenföl*, $C_7H_4(NH_2)NS$, und *Anilidophenylsenföl*, $C_7H_4(NHC_6H_5)NS$, beide schon früher erwähnt.

Vf. berichtet ferner über Versuche, welche **Paul Meyer** angestellt hat, um aus den drei *isomeren Nitrochlorbenzolen* (dargestellt von **Wilh. Will**) die entsprechenden Aniline, Harnstoffe und Senföle darzustellen: *Parachloranilin* vom Schmelzp. 230° aus Chloracetanilid dargestellt, liefert mit Schwefelkohlenstoff einen Harnstoff vom Schmelzp. 168° und ein starres Senföl vom Schmelzp. 44,5° und vom Siedep. 249—250°. Losanitsch hatte den Schmelzp. zu 40° angegeben, Beilstein und Kurbatow hatten ihn bei 45—47° beobachtet. *Metachloranilin* vom Siedep. 230°, aus dem bei 46° schmelzenden Chlornitrobenzol gewonnen, giebt einen Harnstoff vom Schmelzp. 121—122°, welcher bei der Destillation mit Phosphorsäure in ein flüssiges Senföl vom Siedep. 249—250° übergeht. Endlich verwandelt sich *Orthochloranilin* vom Siedep. 208°, aus dem flüssigen (Ortho-)Chlornitrobenzol dargestellt, bei der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff in einen Harnstoff vom Schmelzp. 145—146°, welcher, mit Phosphorsäureanhydrid destillirt, ein starres Senföl vom Schmelzp. 44—45° u. vom Siedep. 249—250° liefert. Die Senföle des Para- und Orthochloranilins zeigen also

ganz dieselben Eigenschaften, und man könnte sie für identisch halten, wenn die ihnen entsprechenden Harnstoffe keine so verschiedenen Schmelzpunkte (168 und 145°) zeigten. Die aus den drei Chloranilinen mit Hülfe des Schwefelkohlenstoffes dargestellten drei Senföle verhalten sich also — und dies ist das Ergebniss, welches für die vorliegende Untersuchung allein von Interesse ist — genau wie das normale Phenylsenföl selbst. Keines der chlorirten Phenylsenföle enthält ein mobiles Chloratom, so dass die schon an und für sich nur wenig wahrscheinliche Vermuthung, es könne eine dieser Verbindungen mit dem Körper, um dessen Untersuchung es sich handelt, identisch sein, vollständig beseitigt ist. Um über die Constitution des Chlorsenföles Aufschluss zu erhalten, hat Vf. das Chloratom des letzteren durch H substituirt, was leicht durch Zinn und Salzsäure gelingt. Man erhielt eine mit dem *Phenylsenföle isomere Base*, C_7H_5NS, schwerer als Wasser, brennend schmeckend, Siedep. 230°, mit Metallchloriden krystallinische Doppelsalze gebend; ein näherer Einblick in die Structur konnte aber nicht gewonnen werden.

Phenylphenylsenföl, $C_7H_4(C_6H_5)NS$, schön krystallinisch, nach Rosen und Geranien riechend, erhielt man durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phenylsenföl. Weitere Versuche zeigten, dass derselbe Körper auch durch *Einwirkung von Schwefel auf Phenylbenzamid* entsteht (s. die vor. Notiz). Er zerlegt sich beim Schmelzen mit Alkalien in Benzoësäure und Amidophenylmercaptan, und letzteres kann leicht durch Benzoylchlorid in schön krystallisirende Verbindungen eingeführt werden, welche Vf. demgemäss als *Benzoylamidophenylmercaptan* auffasst, $C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C-C_6H_5$. Damit war aber nun auch ein willkommener Einblick in die Natur der mit dem Phenylsenföle isomeren Base gewonnen. Wenn sich die Constitution von Phenylsulfocyanat und Phenylsenföl in den Formeln

$$C_6H_5-S-C\equiv N \quad \text{und} \quad C_6H_5-N=C=S$$

spiegelt, so musste die Structur der isomeren Base in der Formel $C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C-H$ gegeben sein, und der neue Körper naturgemäss als eine der von Ladenburg durch Behandlung von Orthoamidophenol gewonnenen Sauerstoffverbindung entsprechende Schwefelbase, als *Methenylamidophenylmercaptan* aufgefasst werden. Dies wurde auf experimentellem Wege dadurch bestätigt, dass sich das isomere Phenylsenföl durch Alkalien in Amidophenylmercaptan und Ameisensäure spalten u. aus beiden Producten wieder zurückbilden liess. Hieraus ergiebt sich nun auch die Constitution der im Vorigen beschriebenen Chlor-, Hydroxyl- und Amidoverbindungen als:

$$C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle CCl, \qquad C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle COH, \qquad C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle CNH_2.$$

In der That liefern alle beim Schmelzen mit KHO Amidophenylmercaptan und die erste neben CO_2 Salzsäure, die zweite CO_2 allein, die dritte neben CO_2 Ammoniak. Endlich findet auch die Bildung des Chlorphenylsenföles selbst eine einfache Erklärung. Zunächst lagern sich wohl die beiden mobilen Chloratome im Phosphorpentachlorid an Kohle und Schwefel, indem sich die Doppelbindung zwischen diesen beiden Elementen löst; alsdann tritt das Chloratom des Schwefels mit einem Atom Wasserstoff der Phenylgruppe als Salzsäure aus, wodurch der Schwefel mit der bivalenten Phenylengruppe verkettet wird. Man hat nacheinander

$$C_6H_5\langle{}^{N}_{S}\rangle C+Cl_2, \qquad C_6H_5\langle{}^{N}_{ClS}\rangle CCl \quad \text{und} \quad C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle CCl+HCl.$$

Der Gedanke lag nahe, einige Homologe der Methenylverbindung darzustellen. Dies gelingt natürlich leicht durch Behandlung des Mercaptans mit Säureanhydriden oder Säurechloriden. In dieser Weise erhielt man: *Aethenylamidophenylmercaptan*, $C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C-CH_3$, durch Einwirkung von Acetanhydrid auf das Mercaptan, *Propenylamidophenylmercaptan*, $C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C-C_2H_5$, durch Propionylchlorid, und *Quintenylamidophenylmercaptan*, $C_6H_4\langle{}^{M}_{S}\rangle C-C_4H_9$, durch Valerylchlorid. (Ber. Chem. Ges. **13**. 8—22. 26. Jan.)

R. H. C. Nevile und **A. Winther**, Ueber *Orthotolylurethan, Orthotolylisocyanat und Diorthotolylharnstoff.* (Ber. Chem. Ges. **12**. 2324—25. 12. Jan. [13. Dec. 1879.] Wellingore bei Grantham.)

G. Mazzara, Ueber *Metamidozimmtsäure.* Dargestellt durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Metanitrozimmtsäure von R. Schiff. (Gazz. Chim. **9**. 425—428. Palermo.)

A. Oglialoro, Ueber *Phenylcumarin.* Zur Darstellung desselben erhitzte Vf. Salicylaldehyd mit Natriumphenylacetat und Acetanhydrid auf 150—160°. Daneben wurde *Acetylphenylcumarsäure* erhalten. (Gazz. Chim. **9**. 428—32. Oct. 1879. Palermo.)

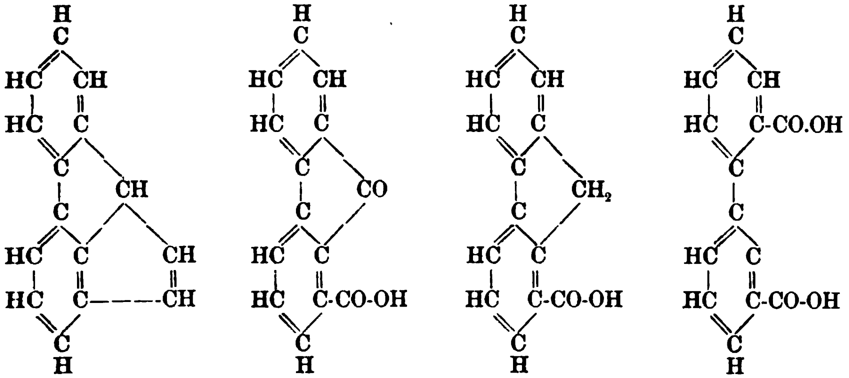
E. Schunck und **H. Römer**, Ueber die *Zersetzung des Pflanzenindicans bei Abschluss*

der Luft. Dasselbe giebt durch Salzsäure, bei Abschluss der Luft zersetzt, weder Indigblau noch Indigweiss. (Ber. Ch. Ges. **12.** 2311—12. 12. Jan. [3. Dec. 1879.] Manchester.)

F. Flawitzky, Ueber die *Umwandlungen des linksdrehenden Terpens aus dem französischen Terpentinöle* mittels der Hydratation und Deshydratation. (Ber. Chem. Ges. **12.** 2354—59. 12. Jan. [18. Dec.] Kasan.)

F. Reverdin und **E. Nölting,** Ueber die *α-und β-Stellung im Naphtalin.* (Ber. Ch. Ges. **13.** 36—38. 26. Jan. [Dec. 1879.] La Plaine bei Genf.)

Rudolf Fittig und **Henry Liepmann,** Ueber das *Fluoranthen.* II. Abhandl. (vergl. **78.** 132 und 661). Ausführlicher Bericht über die Versuche zur Feststellung der Constitution dieses Kohlenwasserstoffes. Vff. stellen folgende Formeln als wohlbegründet auf:



Fluoranthen. — Diphenylenketoncarbonsäure. — Fluorensäure. — Isodiphensäure.

Durch diese neuen Abkömmlinge des Fluoranthens ist die Zahl der Fluorenverbindungen und ihr Parallelismus mit den Derivaten des Diphenylmethans wesentlich ergänzt:

$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>CH_2$	$\begin{matrix}C_6H_4\\\vert\\C_6H_4\end{matrix}\!>CH_2$	$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>CO$	$\begin{matrix}C_6H_4\\\vert\\C_6H_4\end{matrix}\!>CO$
Diphenylmethan.	Fluoren.	Benzophenon.	Diphenylenketon.
$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>CH\text{-}OH$	$\begin{matrix}C_6H_4\\\vert\\C_3H_4\end{matrix}\!>CH\text{-}OH$	$\begin{matrix}C_6H_5>CO\\C_6H_4\text{—}CO\text{-}OH\end{matrix}$	$\begin{matrix}C_6H_4>CO\\C_6H_3\text{—}CO\text{-}OH\end{matrix}$
Benzhydrol.	Fluorenylalkohol.	Benzoylbenzoës.	Diphenylenketoncarbonsäure.
	$\begin{matrix}C_6H_5>CH_2\\C_6H_4\text{—}CO\text{-}OH\end{matrix}$	$\begin{matrix}C_6H_4>CH_2\\C_6H_3\text{—}CO\text{-}OH\end{matrix}$	
	Benzylbenzoësäure.	Fluorensäure.	

(Lieb. Ann. **200.** 1—21. 11. Dec. [18. Oct.] 1879. Strassburg.)

C. Liebermann und **A. Bischof,** Die *dritte Anthracenmonocarbonsäure.* Sie wurde aus Anthracenmonosulfosäure dargestellt, welche durch Reduction der käuflichen Anthrachinonmonosulfosäure mit Jodwasserstoff (Liebermann und Hörmann) erhalten war. (Ber. Chem. Ges. **13.** 47—50. 26. Jan. [15. Dec. 1879.] Berlin.)

E. Schunck und **H. Römer,** Ueber die *Zersetzung der Rubiansäure* durch Salzsäure bei Gegenwart von Quecksilber. Product: gelbe glänzende Krystallmasse, welche keine Spur Alizarin enthält; ihre Kalilösung wird an der Luft purpurroth und scheidet einen hochrothen Niederschlag ab. (Ber. Chem. Ges. **12.** 2312—13. 12. Jan. [3. Decemb. 1879.] Manchester.)

M. Kutscheroff, Zur Frage über die *Oxydation der Cholsäure.* Tappeiner hat bekanntlich bei der Oxydation der Cholsäure durch Chromsäuremischung die Bildung höherer Fettsäuren, wie der Stearin-, Laurin- und Myristinsäure, beobachtet (**79.** 604. 619. 636 u. 662), während Latschinoff dem wiederholt widersprochen hat (**79.** 284. 425 u. 662). Vf. hat T.'s Versuche wiederholt und dabei niemals Fettsäuren erhalten, statt ihrer fanden sich stets noch unbekannte Säuren, mit deren Untersuchung er beschäftigt ist. (Ber. Ch. Ges. **12.** 2325—31. 12. Jan. [Nov. 1879.] Petersburg.)

E. Paternò, Ueber die *Lapacinsäure.* So wurde von **M. Siewert** eine von einer südamerikanischen Bignonia (Lapacho) abstammende Säure genannt, welche er für ein Glykosid, $C_{30}H_{40}O_6$, hält, das durch conc. Schwefelsäure in eine neue Säure, $C_{20}H_{28}O_4$ (Lapacinsäure), und Zucker gespalten wird. Vf. ist in den Besitz einer grösseren Menge des Holzes gelangt und hat daraus die Säure extrahirt, worüber er Folgendes mittheilt. Die Lapacinsäure (acido lapacico) ist kein Glykosid und wird durch Einwirkung von Schwefelsäure nicht zersetzt. Die Lapaconsäure Siewert's ist unveränderte verunreinigte Lapacinsäure. Die Formel der letzteren ist $C_{15}H_{14}O_3$; Ag-Salz $C_{15}H_{13}AgO_3$, Ba-Salz $(C_{15}H_{13}O_3)_2Ba$. Mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid bleibt sie unverändert; durch eine Mischung von Acetanhydrid mit Natriumacetat aber wird sie in ein krystallisirtes Acetylderivat, $C_{15}H_{12}(C_2H_3O)_2O_3$, umgewandelt. Brom giebt ein in prächtig orangegelben Blättern krystallisirendes Derivat, $C_{15}H_{13}BrO_3$. Die Einwirkung von Salpetersäure liefert Phtalsäure, die Destillation mit Zinkpulver Naphtalin und Isobutylen. (Gazz. Chim. **9**. 505—6. Oct. 1879. Palermo.)

L. Barth und **M. Kretschy,** *Untersuchungen über das Pikrotoxin.* Ausgehend von der Thatsache, dass die Analysen dieses Körpers aus älterer und neuerer Zeit nicht unbeträchtliche Abweichungen im C-Gehalte zeigten, haben die Vff. versucht, den Grund hierfür zu ermitteln, um wo möglich zu einer richtigen Formel desselben zu gelangen. Durch höchst mühseliges, unzählige Male wiederholtes fractionirtes Krystallisiren aus Benzol und Wasser ist es ihnen gelungen, den Nachweis zu führen, dass das bisher als chemisches Individuum betrachtete sogen. Pikrotoxin ein Gemenge von drei Körpern sei, von denen zwei weit überwiegend vorhanden sind, im C-Gehalte um 4 p. c. differiren, und dadurch, dass ihr relatives Mengenverhältniss nicht immer gleich ist, die von den verschiedenen Analytikern gefundenen, abweichenden Zahlen erklären. Der C-reichste der Körper hat die empirische Formel $C_{15}H_{16}O_6$, er schmeckt ausserordentlich bitter und ist sehr giftig. für ihn wird der Name Pikrotoxin beibehalten. Der zweite Körper hat die Formel $C_{25}H_{30}O_{12}$, einen sehr bitteren Geschmack und ist nicht giftig, die Vff. bezeichnen ihn als *Pikrotin.* Der dritte Körper ist nur in untergeordneter Menge (ca. 2 p. c.) vorhanden, er ist nicht bitter, nicht giftig und wird *Anamirtin* genannt. (Wien. Anz. 1880. 2. [8.*] Jan. Wien.)

Karl Polstorff, *Einwirkung von Kaliumferricyanid auf Morphin* in alkoholischer Lösung. Nach älteren Untersuchungen von Kiefer wird hierbei letzteres oxydirt. Nach des Vf's. Beobachtungen erfolgt die Reaction wahrscheinlich nach:

$$2C_{17}H_{19}NO_3 + 2KHO + K_2F_3'''(CN)_6 = 2H_2O + K_2F_4''(CN)_6 + <\begin{matrix}C_{17}H_{18}NO_3\\C_{17}H_{18}NC_3\end{matrix}.$$

wobei also zugleich eine Verkuppelung zweier Morphinmoleküle stattfindet. Vf. nennt das Product dem entsprechend *Oxydimorphin,* es krystallisirt mit $3H_2O$, giebt mit Säuren gut ausgebildete Salze. (Ber. Chem. Ges. **13**. 86—88. 26. [5.] Jan. Göttingen.)

K. Broockmann und **K. Polstorff,** Ueber das *Oxymorphin* Schützenberger's. Das in der vorstehenden Notiz beschriebene Oxydimorphin stimmt vollständig mit dem von Sch. aus HCl-Morphin und Silbernitrit erhaltenen sogen. Oxymorphin überein; letzteres muss demnach nach der Gleichung

$$2C_{17}H_{19}NO_3HCl + 2NO_2Ag = <\begin{matrix}C_{17}H_{18}NO_3\\C_{17}H_{18}NO_3\end{matrix} + 2AgCl + 2H_2O + 2HO$$

entstehen. (Ber. Chem. Ges. **13**. 88—90. 26. [5.] Jan. Göttingen.)

K. Broockmann und **K. Polstorff,** Ueber die Einwirkung von *Kaliumpermanganat auf Morphin.* Auch hierbei entsteht nicht, wie angegeben wird, Oxymorphin, sondern *Oxydimorphin* (s. o.), $C_{34}H_{36}N_2O_6 + 3H_2O$. (Ber. Chem. Ges. **13**. 91. 26. [5.] Januar. Göttingen.)

K. Broockmann und **K. Polstorff,** Ueber die Einwirkung des atmosphärischen *Sauerstoffes auf Morphin* in ammoniakalischer Lösung. Es entstehen Krystalle, die *Oxydimorphin* sind, identisch mit dem von Pelletier beschriebenen Pseudomorphin. (Ber. Chem. Ges. **13**. 92—93. 26. [5.] Jan. Göttingen.)

K. Polstorff, Ueber die Einwirkung von *Kaliumferricyanid auf Methylmorphinjodid.* Dies wird mit derselben Leichtigkeit oxydirt, wie das Morphin (s. o.) selbst. Es entsteht basisches *Methyloxydimorphinjodid,* $<\begin{matrix}C_{17}H_{18}NO_3CH_3J\\C_{17}H_{18}NO_3CH_3OH\end{matrix} + 5H_2O$. Daraus wurde durch Auflösen in HJ das neutrale $<\begin{matrix}C_{17}H_{18}NO_3CH_3J\\C_{17}H_{18}NO_3CH_3J\end{matrix}$ erhalten. Weiter wurde das Sulfat und das Hydroxyd dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **13**. 93—96. 26. [5.] Jan. Göttingen.)

K. Broockmann und **K. Polstorff,** Ueber *Methylmorphinhydroxyd.* Diese Base aus Methylmorphinjodid durch feuchtes Silberoxyd darzustellen, wie How versucht hat, gelingt nicht, weil das Silberoxyd oxydirend wirkt. Dagegen führt Umsetzung des Sulfats der Base mit $Ba(HO)_2$ zum Ziele. Formel $C_{17}H_{19}NO_3CH_3OH + 5H_2O$. (Ber. Chem. Ges. **13**. 96—98. 26. [5.] Jan. Göttingen.)

K. Polstorff, Ueber die *Einwirkung von Benzoylchlorid auf Morphin.* Dabei wurde *Tribenzoylmorphin,* $C_{17}H_{16}NO_3(COC_6H_5)_3$, erhalten, welches nicht mehr basisch ist. (Ber. Chem. Ges. 13. 98—99. 26. [5.] Jan. Göttingen.)

A. und G. del Negri, Ueber das *Rubidin.* So nennen die Vff. einen rothen krystallinischen Farbstoff, den sie aus den Wassermelonen, den Paradiesäpfeln, den rothen Rüben und anderen Pflanzen ausgezogen haben. Derselbe ist in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich, in Wasser und Alkohol unlöslich. Die concentrirten Lösungen lassen nur die rothen, orangen, gelben und gelbgrünen Strahlen durch; verdünntere Lösungen zeigen zwei Absorptionsbanden im Grün und eine dritte im Blau. (Gazz. Chim. 9. 506—7. Oct. 1879. Genua.)

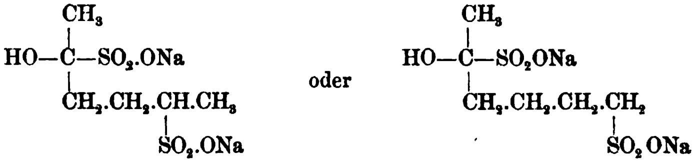
Otto Hofmann, Ueber die Einwirkung von *Zink und Jodallyl auf Acetessigester und Diäthylacetessigester.* Ein Gemisch von 1 Mol. Acetessigester und 2 Mol. Jodallyl liess man durch einen Tropftrichter in einen Kolben auf so viel trockenes granulirtes Zink fliessen, dass dasselbe noch nicht von der Flüssigkeit bedeckt wurde. Die Reaction verlief ausserordentlich lebhaft und war stets von Gasentwickelung begleitet. Man mässigte nur in soweit, dass keine Flüssigkeit in den Kolbenhals destillirte und der Kolbeninhalt sich nicht allzu stark bräunte, und stellte zu diesem Zwecke das Gefäss in kaltes Wasser. Nach einigen Stunden war Alles eingetragen, und der Kolben, welcher während der Dauer der Einwirkung behufs der Ansammlung entwickelter Gase noch mit einem Gasometer in Verbindung stand, wurde noch eine Stunde lang unter Umschütteln am Rückflusskühler auf etwa 50 bis 60° erwärmt. Nach dem Erkalten erschien das Reactionsproduct als grünlich gefärbte dickflüssige Masse von unangenehmem Allylgeruche, welche von noch unveränderten Zinkstücken durchsetzt war. Es wurde jetzt Wasser hinzugefügt, wobei sich keine merkliche Temperaturerhöhung zeigte. Die wässerige Jodzinklösung, sammt der darauf schwimmenden öligen Flüssigkeit, wurde vom unveränderten Zink abgegossen und letzteres noch einigemal mit Aether ausgewaschen, um alles Oel zu gewinnen. Diese Auszüge wurden nach dem Abdestilliren des Aethers mit dem Hauptproducte vereinigt und die beiden Schichten durch den Scheidetrichter getrennt. Da sich bei Wasserzusatz häufig gallertartiges Zinkoxydhydrat ausscheidet, welches die Trennung sehr erschwert, so säuert man zweckmässig mit Schwefelsäure an, bis alles Zinkhydroxyd in Lösung gegangen ist. Nach öfterem Waschen mit Wasser wurde das Oel, dessen Menge gewöhnlich etwas grösser als die des angewendeten Acetessigesters war, über Chlorcalcium getrocknet. Bei der darauffolgenden Destillation ging ein geringer Antheil unter 100° über, welcher sich durch den Geruch und Siedepunkt (etwa 55 bis 60°), sowie durch Ueberführung in ein krystallinisches Bromadditionsproduct als *Diallyl* erwies. Dann destillirten von 100 bis 170° und 170 bis 200°, besonders aber zwischen 200 und 240° die Hauptmengen. Während dieser ersten Destillation fand eine theilweise Zersetzung statt, denn in vorgelegtem Barytwasser zeigte sich reichliche Ausscheidung von Bariumcarbonat. Nach wiederholten Destillationen verminderte sich der zwischen 170 und 200° siedende Antheil beträchtlich, während sich die höheren und niederen Fractionen vermehrten. Schliesslich sammelte sich die Fraction 100 bis 170° zu einer bei 128 bis 130° kochenden, leicht beweglichen Flüssigkeit, welche vollkommen den Geruch und Siedepunkt des ZEIDLER'schen Allylacetons zeigte. Dieser Umstand, verbunden mit dem oben erwähnten Auftreten der Kohlensäure bei der Destillation, machte es wahrscheinlich, dass in dem über 200° siedenden Antheille Allylacetessigester vorhanden sei, welcher nach der Beobachtung von FR. ZEIDLER beim Destilliren theilweise in Kohlensäure und Allylaceton zerfällt. Diese Vermuthung wurde noch bestätigt durch die Beobachtung, dass die oberhalb 200° siedenden Fractionen eine intensiv violettrothe Färbung mit Eisenchlorid gaben, welche für die einfach substituirten Acetessigester charakteristisch ist. Da jedoch nach wiederholten Destillationen kein constant siedendes Product zu erhalten war, vielmehr zwischen 200 und 240° innerhalb je 10 Graden ungefähr gleiche Mengen übergingen, so konnte Allylacetessigester nicht der einzige Bestandtheil sein, sondern es war zweifellos noch ein höher siedender Körper damit gemischt. Obgleich also die fractionirte Destillation keine Aussicht auf eine erfolgreiche Trennung der einzelnen Bestandtheile darbot, wurde doch die Fraction 200 bis 210° einer zehn- bis zwölfmaligen Rectification unterworfen, um so zu einem, wenn auch nur angenäherte analytische Resultate liefernden Körper zu gelangen. In der That zeigte auch die Analyse des von 203 bis 206° siedenden Antheiles genügende Uebereinstimmung mit der Zusammensetzung des *Allylacetessigesters,* $CH_3.CO.CH(C_3H_5).CO.O.C_2H_5$, dessen Siedepunkt nach ZEIDLER bei 206° liegt. Hieraus liess sich also auf die Anwesenheit eines kohlenstoffreicheren Körpers schliessen.

Die Eigenschaft des Allylacetessigesters, sich, ähnlich wie alle monoalkylisirten Acetessigester, mit verdünnten Alkalien hauptsächlich in Kohlensäure und Keton und gleichzeitig, jedoch in geringerem Maasse, in gewöhnliche Essigsäure und eine substituirte Essigsäure zu spalten, diente dazu, das Vorhandensein von Allylacetessigester in dem oberhalb 200° siedenden Körpergemische noch näher zu constatiren und erwies sich zugleich als das beste Mittel zur Gewinnung der höher siedenden Verbindung, welche eine grössere Be-

ständigkeit gegen verdünnte Alkalien zeigte. Zu diesem Zwecke wurden alle Fractionen zwischen 200 und 240° vereinigt und so lange mit verdünnter wässeriger Kalilauge am Rückflusskühler erhitzt, bis eine Probe der öligen Flüssigkeit mit Eisenchlorid keine Färbung mehr gab. Die auf der alkalischen Lösung schwimmende Oelschicht wurde alsdann abgehoben, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation gingen die Hauptantheile zwischen 100 und 160° und 210 bis 240° über. Die niedere Fraction sammelte sich nach wiederholten Destillationen leicht bei 128 bis 130° an und stimmte in allen Eigenschaften mit der oben erwähnten, schon vor der Verseifung erhaltenen Fraction 128 bis 130° überein.

Die Analysen, die Art der Entstehung, sowie die Uebereinstimmung in Siedepunkt und Geruch lassen keinen Zweifel an der Identität des vorliegenden Körpers mit dem *Allylaceton*. Nur in einem Punkte weichen diese Beobachtungen einigermassen von denen ZEIDLER's ab. Während derselbe angiebt, dass Allylaceton keine Verbindung mit sauren schwefligsauren Alkalien eingehe, beobachtete Vf. beim Schütteln seines Ketons mit concentrirter Natriumdisulfitlösung die Ausscheidung eines festen Körpers von bisweilen deutlich strahligem Aussehen. Freilich ist hinzuzufügen, dass diese Ausscheidung auch unter scheinbar gleichen Bedingungen nicht immer bewerkstelligt werden konnte, und dass auch eine mit noch vorhandenem ZEIDLER'schen Präparate angestellte Probe ein negatives Resultat gab. Vielleicht sind die Bedingungen des Gelingens des Versuches von Temperatur- und Concentrationsverhältnissen abhängig. Eben so merkwürdig ist die Eigenschaft der zuweilen entstehenden Natriumsulfitverbindung, sich nach mehrtägigem Stehen in ihrer Mutterlauge allmälig wieder aufzulösen. Getrocknet stellt sie ein leichtes amorphes Pulver dar, das in absolutem Alkohol unlöslich ist, aber von verdünntem Weingeist und ausserordentlich leicht von Wasser aufgenommen wird. Mit Säuren entwickelt sie Schwefligsäuregas. Die mit dem geringen zu Gebote stehenden Materiale ausgeführten Analysen führten leider zu keinem befriedigenden Resultate. Jedoch lässt sich aus den zu hohe Zahlen liefernden Natriumbestimmungen folgern, dass eine Verbindung von 1 Mol. Allylaceton mit 1 Mol. Natriumdisulfit nicht vorlag; vielmehr stimmt eine Natriumbestimmung ziemlich gut zu der Formel $C_6H_{10}O.(NaHSO_3)_2$.

Die dem Natriumgehalte gegenüber zu niedrig ausgefallenen Schwefelbestimmungen, nach der Methode von CARIUS ausgeführt, sprechen ferner dafür, dass der Schwefel besonders fest gebunden sein musste. Es lässt sich daraus vielleicht auf eine Sulfonsäureverbindung schliessen, welche der von HÜBNER und GEUTHER sowie von MÜLLER aus Akroleïn und Natriumdisulfit erhaltenen ähnlich zusammengesetzt ist. Einer solchen Verbindung würde alsdann die Formel:



zukommen. Da die alkylsubstituirten Acetessigester bei der Verseifung nicht nur Kohlensäure und Keton, sondern auch Essigsäure und substituirte Essigsäure liefern, so müsste allylessigsaures Natrium in der alkalischen Verseifungsflüssigkeit nachweisbar sein. Letztere wurde daher mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, wobei reichliche Kohlensäureentwickelung stattfand, dann zur Trockne verdampft und das resultirende Salzgemisch mit Alkohol ausgezogen. Das nach dem Verdunsten der alkoholischen Lösung hinterbleibende organischsaure Salz wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, die ölförmig ausgeschiedene Säure abgehoben und nach dem Trocknen destillirt. Nach drei oder vier Destillationen konnte noch kein constant siedendes Product erhalten werden, vielmehr gingen zwischen 170 und 195°, 195 und 215° und 215 und 225° ungefähr gleiche Antheile über. Der Siedepunkt der Allylessigsäure liegt bei 182°. Da bei den geringen Mengen, welche zur Verfügung standen, die fractionirte Destillation wohl kaum zu einem reinen Producte geführt hätte, so wurde das Säuregemisch in die Ammoniumsalze übergeführt und fractionirt mit Silbernitrat gefällt. Die Analysen der Silbersalze ergaben Zahlen, welche zwischen denen des diallylessigsauren und allylessigsauren Silbers liegen.

Da die Diallylessigsäure zwischen 220 und 221° siedet (WOLFF), so unterliegt es keinem Zweifel, dass das von 170 bis 225° siedende Säuregemisch wesentlich Allyl- und Diallylessigsäure enthielt.

Jetzt lag die Vermuthung nahe, dass der oben erwähnte, der Verseifung mit Kalilauge entgangene, bei 210 bis 240° siedende Körper unangegriffener Diallylacetessigester sei. Bei der nun vorgenommenen fractionirten Destillation zeigte sich alsbald, dass ein wesentlich reineres Product als vor der Behandlung mit Kali vorlag. Nach wiederholten

Destillationen nahmen die höheren Fractionen beständig an Umfang zu, bis schliesslich der weitaus grösste Theil von 237 bis 240° siedete. Oberhalb 240° destillirten nur wenige Tropfen. In dem Umstande, dass das Thermometer sich nur bis etwa 100° im Dampfe befand, mag die geringe Abweichung von dem von Wolff gefundenen Siedepunkte (239 bis 241°) zu suchen sein. Die Reinheit des so erhaltenen Körpers wurde durch die Analyse bestätigt.

Die ausgedehnten Untersuchungen von Wislicenus über die Spaltung der alkylisirten Acetessigester lehren, dass bei der Anwendung von concentrirtem und überschüssigem Alkali vorwiegend die Spaltung in zwei Molecule organischer Säuren eintritt. Diese Methode erwies sich auch zur Darstellung der Diallylessigsäure aus Diallylacetessigester als vortheilhaft. Einige Gramm der Fraction 237 bis 240° wurden mit dem 4- bis 5 fachen der theoretischen Menge festen Kalihydrats und wenig Wasser zusammen in einem Kölbchen am Rückflusskühler erhitzt. Nach Verlauf einer Stunde war die Umsetzung vollendet; das Reactionsproduct zeigte deutlich den Geruch des Diallylacetons, doch war die Menge des letzteren nur gering. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und zur Entfernung des Ketons mehrmals mit Aether geschüttelt. Die alkalische Lösung wurde dann mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt, zur Trockne verdampft und mit Alkohol ausgezogen. Aus dem so erhaltenen Kaliumsalze wurde die Diallylessigsäure durch Schwefelsäure als Oel ausgeschieden, abgehoben und destillirt. Der grösste Theil ging zwischen 218 und 225° über. Derselbe wurde durch genaue Neutralisation mit Ammoniak in das Ammoniumsalz übergeführt und daraus das Silbersalz mittels Silbernitrat in Gestalt kleiner, ziemlich lichtbeständiger Blättchen gefällt. Die Elementaranalyse bezeugte die völlige Reinheit desselben.

Durch die hier beschriebenen Versuche ist es zweifellos festgestellt, dass bei der Einwirkung von Zink und Jodallyl auf Acetessigester sowohl Allylacetessigester als Diallylacetessigester entstehen, und zwar sind dieselben, da zwischen 200 und 237° nur unbedeutende Zwischenfractionen erhalten wurden, während oberhalb 240° kaum etwas destillirte, die einzigen in erheblicher Menge entstandenen Producte. Die Bildung dieser Körper zeigt, dass das Zink sich dem Acetessigester gegenüber ganz analog wie das Natrium verhält, indem wohl nur durch seine Vermittelung der Wasserstoff der Gruppe CH_2 durch C_3H_5 ersetzt werden kann. Die Umsetzung lässt sich dann durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$2CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5 + Zn + 2J.C_3H_5 = 2.CH_3CO.C(C_3H_5)H.COOC_2H_5 + ZnJ_2 + H_2.$$
$$CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5 + Zn + 2J.C_3H_5 = CH_3.CO.C(C_3H_5)_2.COOC_2H_5 + ZnJ_2 + H_2.$$

Diesen Gleichungen zufolge musste das bei der Einwirkung erhaltene Gas aus Wasserstoff bestehen. Da dasselbe jedoch mit leuchtender Flamme brannte, so wurde es näher untersucht. Das Gas wurde aus dem Gasometer, in welchem es gesammelt worden war, durch eine Flasche mit Barytwasser geleitet, wodurch ein deutlicher Niederschlag von Bariumcarbonat entstand; sodann ging es durch ein zweites Gefäss mit Brom, von welchem der grösste Theil unter Wärmeentbindung absorbirt wurde; der unabsorbirte Antheil wurde schliesslich nochmals aufgefangen. Diese Operationen wurden mehrmals ausgeführt mit Gasen, welche von verschiedenen Einwirkungen herstammten. Bei einigen dieser Versuche brannte das unabsorbirte Gas mit den charakteristischen Eigenschaften der Wasserstoffflamme, bei anderen war es nicht entzündlich und bestand wohl nur aus Luft. Jedenfalls trat der Wasserstoff immer nur in bedeutend geringerer Menge auf, als man nach obigen Gleichungen hätte erwarten sollen. Beträchtlich grösser war, wie schon angedeutet, die Menge des vom Brom absorbirten Gases. Das hierbei entstandene Bromür wurde mit verdünnter Kalilauge gewaschen und nach dem Trocknen destillirt. Fast die ganze Menge ging von 140 bis 143 über. Durch seinen Siedepunkt und eine Brombestimmung wurde es unzweifelhaft als *Propylendibromür* erkannt.

Das in überwiegender Menge entstandene Gas war somit *Propylen*, dessen Bildung sich leicht durch secundäre Einwirkung des nascirenden Wasserstoffes auf überschüssiges Allyljodür erklären lässt. Die geringe Kohlensäureentwickelung ist jedenfalls einer theilweisen, schon während der Reaction eintretenden Zersetzung des Acetessigesters oder auch des Allylacetessigesters zuzuschreiben; das Rohproduct liess in der That auch den charakteristischen Geruch des Allylacetons erkennen.

II. Nach den mit Acetessigester gemachten Erfahrungen war es zweifelhaft, ob die Einwirkung von Zink und Allyljodür auf substituirte Acetessigester bessere Resultate liefern würde. Von den einfach substituirten Abkömmlingen konnte natürlich von vornherein abgesehen werden, da bei denselben jedenfalls das zweite Wasserstoffatom der Gruppe CH_2 ersetzt worden wäre. Aber auch die zweifach-substituirten Acetessigester mussten negative Resultate liefern, wenn auch ihnen gegenüber die Analogie zwischen Natrium und Zink noch bestand; denn auf doppelt alkylisirte Acetessigester wirkt ersteres nicht mehr ein. Andererseits konnte man aber auch annehmen, dass die Einwirkung der genannten Reagentien auf den Acetessigester nur deshalb nicht in dem gewünschten Sinne

verlief, weil in erster Linie die Substitution der so reactionsfähigen Wasserstoffatome der CH_2 Gruppe erfolgte und dass deshalb die Möglichkeit, von den zweifach-alkylisirten Acetessigestern zu Ketonalkoholen zu gelangen, noch nicht ausgeschlossen wäre. Zur Entscheidung dieser Frage wählte Vf. den *Diäthylacetessigester* wegen der Leichtigkeit seiner Reindarstellung. Derselbe wurde nach der von Conrad und Limpach angegebenen Methode bereitet und siedete bei 209 bis 214°. Ein Molecul desselben wurde mit zwei Moleculen Jodallyl gemischt in einen Kolben zu überschüssigem Zink gegeben. In der Kälte war Anfangs keine Einwirkung bemerkbar, dieselbe trat jedoch schon beim gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade ein. Nachdem die erste Reaction beendet, wurde so lange erhitzt, bis die Masse dickbreiig geworden war. Eine Gasentwickelung fand nur in ganz geringem Maasse statt. Das Reactionsproduct zeigte nach dem Erkalten den unangenehmen Geruch von Allylverbindungen; nebenbei trat noch ein angenehmerer, pfeffermünzartiger Geruch auf. Derselbe zeigte sich viel deutlicher nach dem Zusatze von Wasser. Als das ausgeschiedene Zinkhydroxyd durch Säurezusatz in Lösung gebracht worden war, wurde das aufschwimmende Oel abgehoben, mit Wasser gewaschen, getrocknet und destillirt. Die Hauptmengen siedeten bei 120 bis 180° und bei 200 bis 225°. Dann gingen nur wenige Tropfen einer stark gefärbten Flüssigkeit über und der Quecksilberfaden stieg schnell bis über 270°, worauf die Destillation unterbrochen wurde. Der Destillationsrückstand bestand aus einer nicht unbeträchtlichen dickflüssigen Masse, welche auch nach tagelangem Verweilen im Exsiccator ihre syrupartige Beschaffenheit nicht verlor.

Durch wiederholtes Fractioniren liess sich das unter 200° Siedende zu einer bei 148 bis 153° destillirenden, leicht beweglichen Flüssigkeit von angenehm pfeffermünzartigem Geruche vereinigen. Ein zwischen 150 und 151° siedender Antheil wurde gesondert aufgefangen und analysirt. Die erhaltenen Zahlen führten zu der Formel $C_8H_{16}O_2$. Siedepunkt, procentische Zusammensetzung und der charakteristische Geruch lassen keinen Zweifel an der Identität des erhaltenen Körpers mit dem von Frankland und Duppa durch Einwirkung von Natrium und Jodäthyl auf Essigester dargestellten Diäthylessigsäureäthylester (Siedepunkt 151°). Die Entstehung dieses Körpers lässt sich nur durch eine, vielleicht durch das gebildete Jodzink veranlasste Zersetzung des Diäthylacetessigesters erklären; und zwar wird dieselbe in der Weise erfolgt sein, dass Acetoxyl abgespalten worden ist und ein Wasserstoffatom desselben sich mit dem Reste zu Diäthylessigester vereinigt hat. Die Reste der Acetoxylgruppe sind wahrscheinlich zu complicirteren Verbindungen vereinigt und in den oben erwähnten syrupösen Rückständen enthalten. Das zwischen 200 und 225° erhaltene Destillat destillirt nach zweimaligem Fractioniren zwischen 210 und 220° und erwies sich durch Siedepunkt und Geruch als unveränderter Diäthylacetessigester.

Aus diesen Versuchen geht also unzweideutig hervor, dass Zink und Allyljodür auch auf substituirte Acetessigester nicht in der von Saytzeff (Ann. 185) bei dem Essigester beobachteten Weise einwirken, vielmehr deuten die negativen Resultate wieder auf die Aehnlichkeit zwischen Zink und Natrium in ihrem Verhalten gegen Acetessigester und seine Derivate. Es scheint daher, dass die Saytzeff'sche Reaction doch nicht einer so allgemeinen Anwendung fähig ist, wie es sich nach den bisher ausgeführten Arbeiten erwarten liess. Obgleich Zink und Jodallyl nach den Versuchen von Saytzeff viel energischer wirken als Zink und die Jodüre der Grenzalkohole, so scheint es doch, dass die Neigung des Zinks zum Sauerstoffe auch bei Gegenwart von Jodallyl wesentlich beeinflusst wird durch die Natur und die Anzahl der mit den anzugreifenden Carboxylgruppnn in Verbindung stehenden organischen Radicale. Ebenso wie Zink und Jodäthyl auf Essigester und dessen Homologe nicht mehr einwirkt, so setzt vielleicht auch die Häufung der Alkylgruppen (im Diäthylacetessigester) oder der Einfluss der Acetoxylgruppe der Wirksamkeit des Zinks selbst bei Gegenwart von Allyljodür eine Grenze. (Dissertation 1878. Lieb. Ann. **201**. 73—89. 15. Jan. Würzburg.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

C. Rammelsberg, Ueber die *Zusammensetzung der Glimmer*. I. Alkaliglimmer. A. Natronglimmer. B. Kaliglimmer. II. Magnesiaglimmer. III. Eisen-Magnesia- und Eisenglimmer. IV. Lithionglimmer. V. Barytglimmer. (Berlin. Monatsber. 1879. 833—53. Oct. 1879.)

J. Stoklasa, *Chemische Untersuchungen im böhmischen Mittelgebirge*. I. Vf. berichtet über die Zusammensetzung von zwei *Mergelarten* aus der geologisch interessanten Umgebung von Roztok (Rongstok). In dem ersten graugrünen Mergel fanden sich ausser den Gesteinsarten: Klingstein, Basalt, Porphyr, Granit und Tuffstein noch als Minerale: Sanidin, Amphibol und kleine Kryställchen von Pyrit und *Titanit*. Wichtig ist der hohe Gehalt an K_2O (4,342 p. c. löslich und 2,256 p. c. unlöslich), immerhin beachtenswerth auch der Gehalt an P_2O_5 (0,246 p. c., davon 0,225 p. c. löslich), und an SO_3 (0,232 p. c. löslich, 0,125 p. c. unlöslich.) Der zweite dunkelgraue Mergel hat mit Ausnahme des Tita-

nites, der darin fehlt, die gleiche qualitative Zusammensetzung. Der K_2O-Gehalt ist noch höher (5,436 und 2,875 p. c.), ebenso der Gehalt an SO_3 (0,325 u. 0,274 p. c.), der P_2O_5-Gehalt ziemlich gleich (0,291 p. c., davon 0,255 p. c. löslich). Beide Mergelarten dienten früher zur Composterzeugung und wurden in dieser Richtung häufig verwendet.

Vf. berichtet ferner über die Untersuchung von drei *Tuffsteinproben* aus der Gegend von Teplitz, die in geologischer wie in agrochemischer Hinsicht von Interesse ist. Der aus dem Teplitzer Tuffsteine entstandene Ackerboden zählt nämlich zu den fruchtbarsten und ergiebigsten, namentlich auch was Wein- (Czernosek) und Rübenboden anbelangt. Sowohl directes Verführen dieses Naturproductes auf das Feld, als auch die Verwendung desselben zur Composterzeugung haben sich vielfach glänzend bewährt. Aus den Resultaten der Untersuchung sei Nachfolgendes hervorgehoben:

	I.		II.		III.	
	löslich	unlöslich	löslich	unlöslich	löslich	unlöslich
K_2O	0,173	0,565	0,192	0,875	0,094	0,623
CaO	30,431	0,395	35,203	0,274	40,325	0,348
P_2O_5	0,116	—	0,085	—	0,073	—

CaO ist im löslichen Theile als Carbonat enthalten. (Listy chem. **4**. 9—11. und 38—41. Oct. und Nov. 1879.)

G. Janecek, Analyse des *Jahnits*. Dieses von A. Jahn in Peggau (bei Graz a. M.) erzeugte grosskörnige Sprengpulver besteht aus: 67,57 KNO_3, 0,46 $KClO_3$, 2,35 $ClH_2(NO_2)_3ONa$, 14,17 S, 14,10 Braunkohle, 1,19 Wasser. (Listy chem. **4**. 14. Oct. 1879. Agram.)

Fr. Stolba, *Ueber die sauere Reaction des Kryoliths.* Gemäss der Zusammensetzung des Kryolithes als $6NaFl,Al_2Fl_6$ und seiner, wenn auch geringen, Löslichkeit in Wasser, erwartete Vf., dass der Kryolith auf Lackmus sauer reagiren werde. Diese Vermuthung wurde bestätigt, indem sehr geringe Mengen von Kryolithpulver, auf feuchtes Lackmuspapier gebracht, dasselbe allmälig röthen. Vf. empfiehlt diese Reaction zu mineralogischen Zwecken. — Es lag nahe, zu versuchen, ob sich das Fl des Al_2Fl_6, welches allein die sauere Reaction bedingt, nicht auf acidimetrischem Wege werde bestimmen lassen. Die diesbezüglichen Versuche führten zu einem negativen Resultate, weil einerseits die Zersetzung des Kryoliths durch schwache Laugen nur äusserst langsam vor sich geht und andererseits der Uebergang der Farbe wegen des sich ausscheidenden $Al_2(OH)_6$ nicht scharf genug ist. (Listy chem. **4**. 67. Prag, Decbr. 1879.)

L. Dieulafait, Ueber das *Kupfer: seine allgemeine Verbreitung in allen primären Gesteinen* und in allen sedimentären Schichten, welche von jenen abstammen. Wichtigste Consequenzen daraus: 1. constantes Vorkommen in allen Meeren; 2. Ursprung und Bildungsweise der Kupfererze; 3. Nothwendiges Vorkommen von Kupfer in allen Mineralwässern, welche primären Gesteinen entspringen. (Ann. Chem. Phys. [5.] **18**. 349—78. Nov. 1879.)

M. Coppola, *Behandlung der Vesuvlava* bei hoher Temperatur mit Dämpfen von Kochsalz und Wasser. Hierbei wurden die Silicate theilweise zersetzt und es schieden sich Rotheisenerz und Eisenglanz aus. (Gazz. Chim. **9**. 452—55. October 1879. Cagliari.)

A. Stelzner, Eine Frage über die *Bildung der Erzgänge.* Vortrag, gehalten in der Jahresversammlung der Deutschen geologischen Gesellschaft in Baden-Baden über die zur Beantwortung obiger Frage aufgestellten Theorien, insbesondere über die neuerdings von F. Sandberger wieder in den Vordergrund gestellte Anschauung, nach welcher das Ausfüllungsmaterial der in Granit, Gneis und anderen krystallinischen Silicatgesteinen aufsetzenden Erzgänge als ein Product der *Lateralsecretion* aufgefasst, d. h. aus den Mineralbestandtheilen der betreffenden Nebengesteine abgeleitet wird. (B.- u. H.-Z. **39**. 18 bis 20. 16. Jan.)

G. Janecek, Analyse eines *Solenhofener lithographischen Steines.* Anknüpfend an eine frühere Untersuchung zweier Muster galizischer lithographischer Steine aus einem neuen Fundorte (Listy chem. **3**. 367) berichtet Vf. über die Zusammensetzung eines Solenhofener Steines vorzüglicher Qualität. (Listy chem. **4**. 13. Oct. 1879. Agram.)

Edwin Johanson, Untersuchung des *Wassers der Mineralquelle von Tambow* in Russland. Temperatur nie höher als 10—12,5°C., selbst bei Lufttemp. von 50°C. (!). Total geruchlos, Geschmack eisenhaft; trübt sich beim Stehen und setzt einen eisenhaltigen Niederschlag ab; Ergiebigkeit im Winter 14 l in 10 Min., im Sommer reichlich doppelt so viel. Zusammensetzung in 10,000 Thln.:

	Die kohlens. Salze ber. als:	
	Carbonate	Dicarbonate
Kaliumsulfat	0,6941	0,6941
Natriumsulfat	0,7552	0,7552
Natriumchlorid	0,1926	0,1926
Natriumdicarbonat . . .	3,5486	4,6898
Calciumdicarbonat . . .	1,3895	2,0005
Magnesiumdicarbonat . . .	0,4141	0,631
Ferrodicarbonat	0,0181	0,0362
Kieselsäure	0,0796	0,0796
Organische Substanzen . . .	0,0590	0,0590

(Pharmac. Ztschr. f. Russl. **18**. 737—42. 27. Dec. 1879. Dorpat.)

Lefort, *Analyse des Mineralwassers* von Saint-Maurice, Puy-de-Dôme. Der Margarethen-Brunnen hat eine Temperatur von 26° und giebt 1,280 l (in jeder Minute) Wasser. Kohlensäure entweicht und ein kalkeisenhaltiger Absatz scheidet sich ab. Die Analyse giebt folgende Zusammensetzung. 1 l enthält:

Freie Kohlensäure . .	0,5704	Mangandicarbonat . .	Spuren
Natriumchlorid . . .	2,2649	Natriumjodid . . .	Spuren
Natriumdicarbonat . .	0,8118	Natriumarseniat . . .	0,0022
Kaliumdicarbonat . .	1,3179	Natriumsulfat . . .	0,1702
Calciumdicarbonat . .	1,1879	Kiesel	0,0930
Magnesiumdicarbonat . .	0,7568	Organische Stoffe . .	Spuren
Eisendicarbonat . . .	0,0166		

Die Dichte war 1,0028 und der Salzrückstand bei 180° = 5,4680. (Rep. Pharm. 1879; Arch. Pharm. [3.] **15**. 539. Dec. 1879.)

Hauer, *Analyse der Dextquelle* bei Budapest. In 1 l wurde gefunden:

Magnesiumsulfat . .	18,261	Natriumcarbonat	0,763
Natriumsulfat . . .	15,206	Natriumchlorid	2,733
Kaliumsulfat . . .	0,123	Kieselsäure, Alaunerde und Eisenoxyd .	0,028
Calciumsulfat . . .	1,486	Freie Kohlensäure oder Dicarbonate .	0,100

Der Abdampfrückstand = 38,610.

(Rep. Pharm. 1879; Arch. Pharm. [3.] **15**. 539. Dec. 1879.)

Ueber die Function der vegetabilischen Gefässe,

von

JOSEF BOEHM.

(Fortsetzung.)

In meiner Abhandlung über die Aufnahme von Wasser und Kalksalzen durch die Blätter der Feuerbohne (Landw. Versuchsst. **20**. 51) habe ich den unwiderleglichen Beweis dafür erbracht, dass die Blätter nicht nur für den eigenen Bedarf durch Vermittelung der Oberhaut Wasser aufnehmen, sondern auch für transpirirende Blätter derselben Pflanze gleichsam Wurzelstelle vertreten können. — Wird von einer Weidenpflanze mit zwei Trieben am oberen Ende, nach Entfernung der Wurzeln, der eine Trieb in Wasser gestürzt, während der andere in Luft bleibt, so erhält sich letzterer wochenlang frisch, wenn für die Ernährung des Wassertriebes gesorgt wird. Es geschieht dies einfach dadurch, dass die Pflanze täglich während einer halben Stunde unter einer mit Wasser abgesperrten Glocke in 6—10 p. c. Kohlensäure enthaltender Luft dem vollen Tageslichte ausgesetzt wird. Nicht ohne Interesse scheint mir nun der Umstand zu sein, dass eine der verdunsteten entsprechende Wassermenge durch die Blätter erst dann aufgenommen wird, nach-

dem die in den Gefässen vorräthig gewesene Flüssigkeit, wenigstens grösstentheils, verbraucht ist. Wird der eine Trieb in einer eprouvettenartigen Röhre von geeigneter Grösse in Wasser getaucht, die Röhre (zur Verhinderung der Verdunstung) mit einem Korkstöpsel, welcher zur Aufnahme des mit Watte umwickelten Triebes einen seitlichen Einschnitt besitzt, verschlossen und mittels eines Holzstabes mit dem Stecklinge in unbewegliche Verbindung gebracht, so zeigt sich bei täglicher Wägung des Apparates und der Pflanze für sich, dass Anfangs der Gewichtsverlust des ganzen Apparates nicht mehr beträgt, als der der Pflanze allein. — Bei einem derartigen Versuche mit einer 85,41 g schweren Pflanze betrug der Gewichtsverlust des Apparates am 8. und 9. Aug. 10,52 g und der der Pflanze allein 10,04 g. Das 35 cm lange Mittelstück des Stecklinges war nach dem Versuche in allen Theilen des Querschnittes für comprimirte Luft sehr gut permeabel. — So eclatante Resultate ergeben sich aber nur dann, wenn die Gefässe der Versuchspflanze (selbstverständlich mit Ausnahme der Enden des Stecklinges) thyllenfrei und mit Wasser erfüllt waren. Das von untergetauchten Blättern aufgenommene Wasser wird also durch Vermittelung des Stammes erst dann zu transpirirenden Schwesterblättern geleitet, wenn die Wasserversorgung der letzteren auf normalem Wege gehemmt und das Reservewasser in den Gefässen und Zellen des Holzes zum grossen Theile verbraucht ist.

Vergleichende Untersuchungen lehrten, dass bei Weidenblättern vom zweiten oder dritten Versuchstage an das Transpirationsvermögen sehr herabgestimmt wird, wenn denselben das Wasser durch Vermittelung von Schwesterblättern zugeführt werden muss. Der Grund hierfür liegt darin, dass bei sonst gleichen Verhältnissen die Transpirationsintensität bekanntlich in sehr hohem Grade bedingt ist von der Bodenbeschaffenheit, d. i. von der grösseren oder geringeren Leichtigkeit, mit welcher die verdunstenden Blätter ihren Verlust wieder ersetzen können. Bei zwei Keimpflanzen der Feuerbohne, deren Endknospen frühzeitig entfernt wurden, und welche bei gleicher Bodenfeuchtigkeit gleich stark transpirirten, betrug die Differenz des Gewichtsverlustes bisweilen das Vierfache, wenn abwechselnd bei der einen und anderen Pflanze die (natürlich gegen directe Verdunstung geschützte) Topferde begossen wurde. Nachdem dies geschehen war, erreichte die Transpirationsintensität erst allmälig wieder die ursprüngliche Grösse.

Die in so hohem Grade von der grösseren oder geringeren Schwierigkeit des Wasserbezuges abhängige Transpirationsintensität der Blätter ist nach meiner Ueberzeugung eine nothwendige Folge der Art und Weise, wie in parenchymatischen Geweben die durch Verdunstung eingeleitete Wasserbewegung bewerkstelligt wird. Wenn eine Epidermiszelle einen Theil ihres flüssigen Inhaltes durch Verdunstung verloren hat, so kann sie in Folge der Elasticität ihrer Wand nicht zusammensinken, sondern es wird dieselbe ihren vor Verdunstung geschützten inneren Nachbarzellen gegenüber zu einer Saugpumpe. Das Wasser, welches in diese Saugpumpe aus einer inneren Nachbarzelle übertritt, muss jedoch die Wand, durch welche beide getrennt sind, passiren; die saugende Oberhautzelle entzieht also zunächst ihrer nach innen gelegenen Membran einen Theil des Imbibitionswassers. Das dadurch zwischen den festen Substanzkernen und deren Wasserhüllen gestörte Gleichgewicht wird auf Kosten des flüssigen Inhaltes der betreffenden Nachbarzelle sofort wieder hergestellt. Das gleiche Spiel wiederholt sich nun von Zelle zu Zelle. Die Folgen, welche eintreten müssten, wenn die Zellwand nicht in der Lage wäre, das ihr entzogene Wasser wieder zu ersetzen, können nicht zweifelhaft sein. Denken wir uns eine isolirte, kugelige, dickwandige

Zelle, deren flüssiger Inhalt genau unter dem Atmosphärendrucke steht. Anfangs wird die äusserste, direct verdunstende Wandschicht ihren Wasserverlust sofort und vollständig von dem Imbibitionswasser der zunächst folgenden Schicht decken u. s. f.; bei der innersten Schicht kann ein Gleiches nur geschehen auf Kosten des flüssigen Inhaltes. Sobald sich dieser aber nur um einen kleinen Bruchtheil vermindert hat, wird die Zelle zu einem Saugapparate, welcher nun im Gegentheile das Bestreben hat, der Wand Wasser zu entziehen. Die nothwendigen Folgen sind offenbar die, dass die Wasserhüllen der festen Substanzkerne und somit auch die Durchmesser der (ihrer Form nach unveränderten) Zelle sich verkleinern und das Transpirationsvermögen abnimmt. So lange die innere Wandfläche vom flüssigen Inhalte benetzt wird, ist die Verkleinerung der Wasserhüllen selbstverständlich nur bis zu einer gewissen, bald erreichten Grösse möglich, woraus sich ergiebt, dass bei gleichbleibender Luftfeuchtigkeit die Verdunstung rapid abnehmen und bald ziemlich constant werden muss. Das, was von einer Zelle gilt, gilt natürlich auch von einem Zellcomplexe, z. B. einem Blatte. Fünf Blätter einer Bruchweide von 2,839 g, welche unverzüglich nach dem Abschneiden (am 14. Aug.) gewogen wurden, verringerten ihr Gewicht von 15 zu 15 Minuten um 0,131, 0,052, 0,040, 0,040, 0,038, 0,037, 0,038, 0,034, 0,036, 0,035, 0,036, 0,036, 0,037, 0,035, 0,035, 0,033, 0,035, 0,035, 0,033, 0,034, 0,029, 0,029, 0,029, 0,026 g. — Das Welken ausgewachsener Blätter, deren Turgescenz nicht durch endosmotische Spannung bedingt ist, muss dann eintreten, wenn in Folge des Wasserverlustes die Elasticität der Zellwand verloren geht, wo dann nicht nur die Grösse, sondern auch die Form der Zellen geändert wird.

Die Gewichtszunahme von Weidenzweigen, welche mit einem Ende in Wasser gestellt wurden, ist, wie wir oben gesehen haben, dadurch bedingt, dass den saugenden Zellen durch die Gefässe Wasser zugeführt wird; die Gewichtszunahme der Stecklinge muss daher mit dem ursprünglichen Wassergehalte der saftleitenden Zellen in verkehrtem Verhältnisse stehen. Von vorn herein scheint demnach nichts natürlicher zu sein, als dass Zweige, welche unbeschadet ihrer Entwickelungsfähigkeit während längerer Zeit in trockener Luft lagen, in besonders hohem Grade die Fähigkeit besitzen würden, Wasser aufzusaugen. Die Erfahrung jedoch lehrt, dass dies nicht der Fall ist. Zweige, welche 2—3 Tage getrocknet oder einige Zeit im feuchten Raume aufbewahrt wurden, haben die Fähigkeit, als Stecklinge ihr Gewicht zu vergrössern, ganz oder fast ganz verloren.

In Anbetracht des Umstandes, dass der Eintritt von Luft in Zellen mit wasserdurchtränkten Wänden jedenfalls nur sehr langsam erfolgt, dürfte die zunächst liegende Vermuthung über die Ursache, durch welche die Unfähigkeit der in Rede stehenden Zweige, Wasser in verhältnissmässig grosser Menge einzusaugen, bedingt ist, wohl die sein, dass die Continuität der Gefässcapillaren durch mittlerweile erfolgte Thyllenbildung unterbrochen worden sei. Werden die Zweige jedoch gebrüht oder entrindet und getrocknet, so sind sie für comprimirte Luft sehr gut permeabel, zum Beweise, dass durch Thyllenbildung der Wassertransport in den Gefässen nicht unterbrochen wurde. —

Bei frisch abgeschnittenen Weidenzweigen ist, wie schon wiederholt hervorgehoben wurde, ein Theil der Gefässe fast ganz mit Flüssigkeit erfüllt. Da die Gewichtszunahme dieser Zweige, wenn sie in Wasser gestellt werden, durch Aufnahme von Wasser in die Zellen erfolgt, so ist es für den ersten Augenblick nicht recht einleuchtend, warum der flüssige Gefässinhalt nicht

sofort in die saugenden Zellen übertritt. Bei der unverletzten Pflanze konnte dies deshalb nicht geschehen, weil die Flüssigkeit in den Gefässen unter einem geringeren Drucke stand als in den benachbarten Zellen, denn sonst hätten sich ja, wie schon bemerkt, die seinerzeit theilweise lufthaltig gewesenen Gefässe nicht mit Saft füllen können. Bei abgeschnittenen Zweigen steht der Gefässinhalt jedoch unter dem äusseren Atmosphärendrucke, und man sollte daher glauben, dass derselbe unverweilt von den Zellen aufgesaugt werde. Die Gründe, warum dies nicht geschieht, können meines Erachtens nicht zweifelhaft sein; es sind dies ganz dieselben wie die, durch welche die Impermeabilität saftführender Gefässe für comprimirte Luft bedingt ist. In Folge des Lufteintrittes in die offenen Gefässenden muss sich alsbald eine aus alternirenden Luftbläschen und Wassertröpfchen bestehende Kette herstellen, durch deren Reibungswiderstand dem weiteren Eindringen von Luft eine Grenze gesetzt wird. In einiger Entfernung von der Schnittfläche bleibt demnach auch bei abgeschnittenen Zweigen das Druckverhältniss zwischen Zell- und Gefässinhalt dasselbe, wie in der unverletzten Pflanze. Bei Pflanzen mit saftführenden Gefässen des Splintes scheint übrigens die Tension der Zellluft überhaupt nicht sehr gering und die Wasseraufsaugung in die Zellen der Stecklinge wesentlich durch Absorption des gasförmigen Inhaltes durch den Zellsaft bedingt zu sein.

Die Ursache, warum Weidenzweige nach längerem Liegen in trockener Luft unfähig werden, als Stecklinge (d. i. nachdem sie mit einem Ende in Wasser getaucht wurden) ihr Gewicht zu vergrössern, kann nun nicht mehr zweifelhaft sein; es liegt dieselbe darin, dass in Folge des Eintrittes von Luft in die Gefässenden die Permeabilität der „Tracheen“ für Wasser mehr oder minder erschwert wurde.

Aus den Enden wassererfüllter Capillarröhrchen wird, wenn sie in horizontaler Lage unter der Glocke der Luftpumpe evacuirt werden, ein Theil des Wassers ausgetrieben. In gleicher Weise kann auch die sofortige Erfüllung der Gefässenden mit Luft bewerkstelligt werden. Derartig behandelte Zweige sind sodann bei dem Gewichte eines Wassertropfens für Wasser ebenso impermeabel wie Zweige, welche einige Tage in Luft aufbewahrt wurden, werden aber, so wie letztere, bei geringem Wasserdrucke wieder für Wasser permeabel, wenn von beiden Enden ein kürzeres oder längeres Stück abgetragen wird. Werden Zweige selbst erst nach 8—14tägigem Liegen in gewöhnlicher Luft halbirt und beide Hälften in aufrechter Stellung (d. i. die untere Hälfte mit der alten und die obere mit der neuen Schnittfläche) in Wasser gestellt, so erfolgt bei der unteren Hälfte gar keine oder nur eine sehr geringe, bei der oberen aber eine bedeutende Gewichtszunahme.

Davon, dass die Ursache, in Folge deren Weidenzweige nach längerem Liegen in Luft die Fähigkeit verlieren, als Stecklinge ihr Gewicht bedeutend zu vergrössern, der Lufteintritt in die Gefässenden ist, kann man sich auch in anderer Weise leicht überzeugen. Werden solche Zweige nämlich unter Quecksilberdruck von einem Ende aus so lange mit Wasser injicirt, bis dieses an dem entgegengesetzten Ende erscheint, so verhalten sich dieselben bezüglich ihrer Fähigkeit, Wasser aufzusaugen, wieder so wie frisch abgeschnittene Zweige.

Die Erscheinungen, welche sich bei der Injection frisch abgeschnittener mehrjähriger Weidenzweige mit Luft zeigen, lieferten uns den Beweis, dass die Gefässe des alten Holzes zu jeder Jahreszeit wasserärmer sind als die des jungen (nicht aber allerjüngsten) Holzes und berechtigen zu dem Schlusse, dass in die Hohlräume des älteren Holzes leichter als in die des jungen

Luft abgeschieden werden kann. Bei Zweigen, welche während ihrer Aufbewahrung in Luft beiläufig 20 p. c. ihres Gewichtes verloren haben, sind die Gefässe des älteren Holzes für Luft leicht permeabel; es wandert also der „Saft" aus dem älteren in das jüngere Holz. Nach weiterem Trocknen werden die Gefässe des peripheren Holzes für comprimirte Luft entweder ebenfalls durchlässig oder es bleiben dieselben für immer impermeabel, zum Beweise, dass sich in denselben mittlerweile Thyllen gebildet haben. In Folge der häufigen Thyllenbildung bei langsamem Trocknen der Zweige ist es daher nothwendig, dass, wenn man erfahren will, ob in einem bestimmten Zeitpunkte die Impermeabilität der Gefässe für comprimirte Luft durch Saft oder durch Thyllen bedingt ist, die betreffenden Zweige entrindet oder gebrüht und getrocknet und dann abermals mit Luft injicirt werden.

(Fortsetzung folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Patente: FAURE und KESSLER, Paris. Apparat zur *Concentration der Schwefelsäure.* Der bereits seit etwa 5 Jahren in Fabriken benutzte und landesrechtlich patentirte Apparat. (D. P Nr. 6792 v. 26. Jan. 1879.) — W. KNAUER und OSMÜNDE, *Reinigung der Abfallwässer in Zuckerfabriken.* Erwärmen auf 80°, Versetzen mit Kalkmilch, Absetzenlassen, Zusatz von Manganlauge. Dann pumpt man die geklärte Flüssigkeit auf Gradirwerke, um sie nach der dadurch erzielten Abkühlung nochmals zu verwenden. (D. P. 6211 vom 30. Jan. 1878.) — H. DITTMAR und A. KLUTE in Kassel. *Präparation von Kaffee.* Frisch gebrannter ungemahlener Kaffee wird unter starkem Drucke in Tafeln gepresst. (D. P. 7092 v. 1. Febr. 1878.)

Inhalt: Ador, E., und A. Rillet, Derivate der drei Toluylsäuren 130. — Barbier, P., Einw. des Essigsäureanhydrides auf aromatische Aldehyde 130. — Barth, L., und M. Kretschy, Pikrotoxin 134. — Bedson, Ph., Derivate der Phenylessigsäure 130. — Berthelot, Bildungswärme des Cyans 129; Alkalische Amalgame und status nascens 129; Constution der alkalischen Amalgame 130. — Boehm, J., Function der vegetabilischen Gefässe 140. — Broockmann, K., und K. Polstorff, Oxymorphin 134; Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Morphin 134; Einw. des atmosphärischen Sauerstoffes auf Morphin 134; Methylmorphinhydroxyd 134. — Brühl, J. W., Chemische Constitution organischer Körper 129. — Coppola, M., Behandlung der Vesuvlava 139. — Dieulafait, L., Kupfer und allgemeine Verbreitung in allen primären Gesteinen 139. — Dittmar, H., und A. Klute, Präparation von Kaffee 144. — Faure und Kessler, Concentration der Schwefelsäure 144. — Fischer, E., und O. Fischer, Farbstoffe der Rosanilingruppe 131. — Fittig, R. und H. Liepmann, Fluoranthen 133. — Flawitzky, F., Umwandlungen des linksdrehenden Terepens 133. — Griess, P., Amidosäuren mit Alkoholradicalen 131. — Hauer, Dextquelle bei Budapest 140. — Hesse, O., Chinasäure, Chinon u. damit verwandte Substanzen 131. — Hofmann, A. W., Einwirk. des Schwefels auf Phenylbenzamid 131. — Hofmann, A. W., und P. Meyer, Isomere Chloraniline aus den entsprechenden Chlorbenzolen 131. — Hofmann, O., Einw. von Zink u. Zinkallyl auf Acetessigester und Diäthylacetessigester 135 — Jacobsen, O., Oxydat. der Parasulfamintoluyls. 131. — Janecek, G., Analyse des Jahnits 139; Solenhofener lithographischer Stein 139. — Johanson, E., Wasser der Mineralquelle von Tombow 139. — Knauer, W., und Osmünde, Reinigung der Abfallwässer in Zuckerfabriken 144. — Kutscherow, M., Oxydation der Cholsaure 133 — Lefort, Mineralwasser von Saint-Maurice 140. — Liebermann, C., u. A. Bischof, Dritte Anthracenmonocarbons. 133. — Mazzara, G., Metamidozimmts. 132. — Moitessier und R. Engel, Dissociationsspannung des Chloralhydrates u. Spannung des Chloralanhydriddampfes 129. — Negri, A. del, und G. del Negri, Rubidin 135. — Nevile, R. H. C., und A. Winther, Orthotolylurethan, Orthotolylisocyanat und Diorthotolylharnstoff 132. — Oglialoro, A., Phenylcumarin 132. — Paterno, E., Lapacins. 134. — Paterno, E., u. P. Spica, Cymolcarbons. 130. — Polstorff, K., Einw. v. Kaliumferricyanid auf Morphin 134; Einw. v. Kaliumferricyanid auf Methylmorphinjodid 134; Einw. v. Benzoylchlorid auf Morphin 135. — Posen, Ed., Phenyllactamid 131. — Potilitzin, Gegenseitige Verdrängung der Haloide 129. — Rammelsberg, C., Zusammens. der Glimmer 138. — Reverdin, F., und E. Nölting, α- und β-Stellung im Naphtalin 133. — Riban, Einw. v. Zink auf Benzaldehyd 130. — Schunck, E., und H. Römer, Zersetzung des Pflanzenindicans 132; Zers. der Rubians. 133. — Siewert, M., Lapacins. 134. — Smith. E. F., Eine neue Base 131. — Smith, E. F., und G. K. Peirce, Nitriren v. Metachlorsalicyls. 131. — Stelzner, A., Bildung der Erzgänge 139. — Stoklasa, J., Chem. Unters. im böhmischen Mittelgebirge 138. — Stolba, Fr., Sauere Reaction des Kriolythes 139. — Truchot, Instrumente Lavoisier's 128.

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

№ 10. **Chemisches Central-Blatt.** 10. März 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

L. Cailletet, Versuche über die *Compression von Gasgemengen.* Als Vf. in dem von ihm zur Verdichtung der Gase angewandten Apparate ein Gemenge von Luft u. Kohlensäure comprimirte, bemerkte er, wie vor ihm schon ANDREWS und Andere, dass die Verflüssigung der Kohlensäure eine erhebliche Verzögerung erlitt. Man kann den Druck bei 0° bis auf 400 Atm. steigern, ohne in einem Gemenge von 1 Vol. Luft und 1 Vol. Kohlensäure eine anscheinende Veränderung vorgehen zu sehen. Comprimirt man 5 Vol. CO_2 u. 1 Vol. Luft, so condensirt sich jene leicht. Steigert man den Druck auf 150—200 Atm., so wird der Meniscus der flüssigen Säure, der bis dahin concav war, mehr und mehr eben, und bald verschwindet die Flüssigkeit ganz. Die Röhre erscheint dann mit einem homogenen Inhalte erfüllt, welcher einer weiteren Compression widersteht. Vermindert man hierauf den Druck sehr langsam, so erscheint die Flüssigkeit bei einem bestimmten Drucke plötzlich wieder. Dieser Druck hängt von der Temperatur ab. Er beträgt 132 Atm. bei 5,5°, 124 Atm. bei 10°, 120 Atm. bei 13°, 113 Atm. bei 18°, 110 Atm. bei 19°; Gas, welches über 350 Atm. comprimirt ist, verflüssigt sich nicht mehr bei 21°. Diese Erscheinung des Verschwindens der Flüssigkeit kann nicht durch die bei der Compression entwickelte Wärme erklärt werden, da bei dem Versuche für genügende Abkühlung gesorgt war. Das Ganze hat vielmehr den Anschein, als vertheile sich die flüssige Kohlensäure in dem darüber befindlichen Gase und erzeuge damit ohne Aenderung des Volumens ein homogenes Gemisch; es steht also der Annahme, dass Gas und Flüssigkeit sich gegenseitig gelöst haben, nichts entgegen. Man könnte aber auch annehmen, dass das Verschwinden der Flüssigkeit nur ein scheinbares ist, indem der Brechungsexponent der Luft mit der Compression vielleicht rascher zunimmt, als der der flüssigen Säure, so dass in dem Momente, wo beide gleich werden, die Trennungsfläche unsichtbar wird. Allein dann müsste wohl bei zunehmendem Drucke diese Fläche wieder erscheinen, insofern anzunehmen ist, dass die Brechungsexponenten von Neuem ungleich werden müssten. Etwas Derartiges wurde aber bis 450 Atm. nicht beobachtet. (C. r. **90**. 210—11. 2. Febr. Paris.)

A. Crova, *Spectroskopische Messung hoher Temperaturen.* Der Apparat, der hierzu dient, wird *Spectropyrometer* genannt. Er besteht aus einem Spectroskop mit gerader Durchsicht, welches horizontal aufgestellt ist, so dass es sich um die geometrische Axe des Collimators und der Zerstreuungsprismen drehen kann. Im Brennpunkte des Fernrohres ist ein Spalt, parallel mit dem des Collimators aufgestellt, so dass von dem Spectrum nur eine schmale Bande zum Ocular gelangt. Durch zwei Schrauben kann die Drehung des Fernrohres so begrenzt werden, dass zum Ocular nur Strahlen von roth $\lambda = 676$ bis zum $\lambda = 523$ gelangen können. Nachdem der Apparat so gedreht ist, dass der Collimatorspalt horizontal steht, bedeckt man die Hälfte des letzteren mit einem rechtwinkeligen Prisma, so dass die Grundfläche desselben auf den Spalt zu stehen kommt und die eine der spitzwinkeligen Kanten dieselbe senkrecht in zwei gleiche Hälften theilt. Der Ocularspalt erscheint in Folge dessen durch eine feine Linie ebenfalls in zwei gleiche Theile getheilt. Vor die offene Hälfte des Collimatorspaltes wird nun eine Moderateurlampe und seitlich vom Reflexionsprisma der glühende Körper aufgestellt, dessen Temperatur untersucht werden soll. Gegenüber der freien Hälfte des Spaltes stehen zwei Nicols mit nor-

malen Flächen von Prazmowski, der eine fest, der andere mit mittels einer Alhidade drehbar. Die vordere, der Lampe zugewandte Fläche des Nicols ist mit einer fein geschliffenen matten Glasscheibe bedeckt, welche als Lichtfeld von gleicher Intensität dient.

Um eine Temperatur in optischen Graden zu messen, dreht man das Fernrohr auf den Punkt $\lambda = 676$ und die Alhidade des beweglichen Nicols auf Null, so dass die beiden Hauptschnitte der Nicols parallel stehen. Dann regulirt man durch Drehen eines Diaphragmas, welches zwischen der Lampe und der matten Glasscheibe steht, die Helligkeit so, dass die beiden Hälften des Ocularspaltes eine rothe Beleuchtung von gleicher Intensität zeigen. Ist dies geschehen, so dreht man das Prisma auf grün $\lambda = 523$ und erhält eine grüne Beleuchtung von ungleicher Intensität beider Hälften, welche man durch Drehen an der Alhidade der Nicols ausgleicht. Der optische Grad ist dann durch die Formel

$$N = 1000 \cos^2 \alpha$$

gegeben, wo α den Drehungswinkel des Nicols bedeutet. Wenn man auf dem Drehungskreise der Alhidade eine zweite Eintheilung anbringt, welche den Werthen von $1000 \cos^2 \alpha$ entsprechen, so kann man die optischen Grade direct ablesen, und wenn man sich die Curve der den optischen Graden entsprechenden Wärmegrade zeichnet, so kann man auf den Kreis direct die Centigrade auftragen, welche den Drehungswinkeln entsprechen. Der optische Grad 0 entspricht einem Drehungswinkel von 90° und nahezu einer Temperatur von 580° C.; 582° optisch ist gleich 1468° C., und 1000° optisch ($\alpha = 0$) scheint gleich 1900° C. zu sein. Diese Zahlen sind zunächst nur eine erste Annäherung. Man kann auch noch höhere Temperaturen bis 2000° messen. Zu diesem Zwecke wird die Ordnung der Messungen umgekehrt: man stellt die Alhidade auf Null, gleicht mit Hülfe beweglicher Diaphragmen die Intensitäten der Spalthälften im Grün aus, dreht dann auf Roth und macht hier mittels der Alhidade die Intensitäten ebenfalls gleich. Der optische Grad ist dann durch die Gleichung

$$N = \frac{1000}{\cos^2 \alpha}$$

gegeben, und für Drehungen von 0° bis 9° variiren die optischen Grade von 1000 bis unendlich. Es lassen sich somit ohne Aenderung des Apparates alle möglichen über 580° gelegenen Temperaturen bis zu den höchst möglichen, die man erzeugen kann, bemessen. Um die festen Punkte des Spectropyrometers zu bestimmen, schaltet man zwischen den beiden gekreuzten Nicols eine normal zur Axe geschliffene Quarzplatte von 4 mm Dicke ein, dreht dann den beweglichen Nicol um 115°38′ und erhält eine schwarze Bande im Grün (523). Man dreht dann die Schraube, welche die Bewegung des Fernrohres begrenzt, bis man diese schwarze Bande in der Mitte des Ocularspaltes sieht; eine Drehung um 65°52′, bringt die Bande auf Roth (676), und diesen Punkt fixirt man durch die zweite Schraube. (C. r. **90**. 252—54. [9.*] Febr. Zu vergleichen die früheren Arbeiten: Crova, Spectroskopische Studien über einige Lichtquellen, C. r. **87**. 322; ferner: Nichols, Ueber das von glühendem Platin ausgestrahlte Licht, Inaug.-Dissert. u. Beiblätter **3**. 859—65: Nichols, Ueber die Messung hoher Temperaturen, Sill. Amer. Journ. [3.] **19**. 42—49. Jan. 1880.)

M. Seculic, Die *Quelle der elektricitätserregenden Kraft.* I. Jede Wärmeerscheinung — Emission wie Absorption — verursacht unter günstigen Verhältnissen einen elektrischen Strom. II. Der durch Wärmeemission erzeugte Strom hat die entgegengesetzte Richtung von jenem, der durch Wärmeabsorption hervorgebracht wird. III. Ist im galvanischen Elemente nur ein Metall activ, so ist die elektrische Kraft proportional der algebraischen Summe der Wärme, welche die aufeinander einwirkenden Körper innerhalb des Elementes entwickeln. IV. Sind beide Metalle activ, so ist die elektrische Kraft proportional der Differenz der algebraischen Wärmesummen auf der einen und der anderen Seite. V. Die elektricitätserzeugende Kraft der Polarisation ist weder von der Natur des Gases, noch von der Natur des Metalles abhängig, sondern vornehmlich von der chemischen Wirkung, die aus der Elektrolyse entspringt. VI. Die elekricitätserzeugende Kraft zweier Metalle in einer Säure steht im einfachen Verhältnisse zur Differenz der Wärme, welche die betreffenden Metalle entwickeln, wenn sie sich mit derselben Säure zu Salzen vereinigen. (Rad jugosl. ak. **50**. 1—31. 1879.)

H. Fleck, *Constante Natronflammen* für Polarisationsversuche erhält man, wenn man an der Spitze eines Platindrahtes ein Büschel Asbestfasern anbringt, dasselbe befeuchtet in Kochsalzpulver taucht und nun in die Flamme bringt. Das Chlornatrium schmilzt mit dem Asbest zu einer festen Masse zusammen, welche andauernd Licht von gleicher Intensität giebt. (Corr.-Bl. d. Ver. anal. Chem. **2**. 30; Z. f. anal. Chem. **19**. 71. Jan.)

H. Sommerkorn, Ueber eine neue Methode, *das spec. Gew. von Flüssigkeiten zu bestimmen.* Dieselbe beruht auf dem Auftrieben innerhalb der Flüssigkeit. Eine Röhre, unten mit gut schliessender Platte bedeckt, wird in die Flüssigkeit getaucht und so weit wieder empor gehoben, dass der Deckel eben abfällt. Aus dem Gewichte der Platte, der

Grösse derselben und der Höhe der Flüssigkeit wird das spec. Gewicht berechnet. (Ber. Chem. Ges. **13**. 143—44. 9. Febr. [8. Dec. 1879.])

4. Organische Chemie.

W. H. Greene, Darstellung der *Jod- und Bromderivate des Benzols*. Bis jetzt hat die Darstellung des Monojodbenzols ziemliche Schwierigkeiten geboten. Verf. fand, dass Chlorjod bei Gegenwart von Al_2Cl_6 auf Benzol wirkt und unter Chlorwasserstoffentwickelung Jodderivate des Benzols giebt. Am besten lässt man das Chlorjod tropfenweise in das Benzol, welches eine geringe Menge Al_2Cl_6 enthält, einfallen. Doch auch in diesem Falle scheidet sich ein Theil des Jodes ab. Man wäscht das Product mit Kali u. isolirt das Phenyljodid durch Fractioniren. Es bilden sich hierbei auch höhere Jodide. Um Monojodbenzol zu bereiten, muss man einen grossen Ueberschuss von Benzol anwenden. Brombenzol erhält man sehr leicht, wenn man Benzol und Brom mit Al_2Cl_6 erhitzt. Die Reaction erfolgt augenblicklich und vollendet sich am Rückflusskühler. Auf diese Weise hat Vf. nur Phenylbromid und Dibrombenzol erhalten; allein es ist wahrscheinlich, dass man auch die übrigen Bromderivate auf dieselbe Weise erhalten kann, indem man die relativen Mengen Brom und Benzol ändert. (C. r. **90**. 40—41. [5.*] Jan.)

J. H. Stebbins, Ueber *einige Azokörper*. *Azobenzoltrinitrooxybenzol*, $C_6H_5—N{=}N—C_6H(NO_2)_3OH$, aus Pikrinsäure und salpetersaurem Diazobenzol. *Azobenzolpyrogallol*, $C_6H_5—N{=}N—C_6H_2(OH)_3$, aus Pyrogallol und salpeters. Diazobenzol. (Ber. Chem. Ges. **13**. 43 bis 44. 26. Jan. [18. Dec. 1879.] New-York.)

Jul. Post und **E. Hartung**, Ueber die *Producte der Sulfurirung isomerer Nitramido- und Diamidobenzole*. Das in mehreren Versuchsreihen (zuletzt **79**. 597) beobachtete Verhalten der Sulfigruppe, in bereits einfach substituirten Benzolen das gleiche Wasserstoffatom zu ersetzen, gleichviel ob die im Benzol schon vorhandene Gruppe NO_2 oder NH_2 war, hat sich auch bei der Sulfurirung von Ortho- wie von Metanitramido- bez. -diamidobenzol bestätigt, insofern die Verff. dieselben Verbindungen erhielten, wenn sie von den Nitroverbindungen ausgingen, diese sulfurirten und dann amidirten, als wenn sie die Nitroverbindungen zunächst amidirten und dann sulfurirten. Der Nachweis wurde in beiden Reihen durch Vergleich der Barium- und Calciumsalze geführt; diese erwiesen sich in beiden Fällen identisch. Man stellte in dieser Weise dar: Orthonitroamidosulfibenzol, Orthodiamidosulfibenzol, Metanitroamidosulfibenzol, Metadiamidosulfibenzol. (Ber. Chem. Ges. **13**. 38—40. 26. Jan. [18. Dec. 1879.]

C. Kappeler, Zur Kenntniss der *gemischten Azoverbindungen*. Diese bestehen aus Azoderivaten des Benzols und nitrirten Fettkörpern. Ihr einfachster Repräsentant ist Azonitromethanbenzol, $C_6H_5—N_2—CH_2.NO_2$ (Meyer und Ambühl). Vf. hat *Diazobenzolsulfosäure* auf Nitroäthan, -methan, -propan und -isobutan wirken lassen und dadurch analoge Verbindungen in Form von Kalisalzen erhalten: Azonitroäthanbenzolsulfosaures Kalium, a. saures Salz, $KSO_3—C_6H_4—N_2—C_2H_4NO_2$; b. neutral. Salz, $KSO_3—C_6H_4—N_2—C_2H_3KNO_2$. Azonitromethanbenzolsulfosaures Kalium, $KSO_3—C_6H_4—N_2—CH_2NO_2 + 3H_2O$. Azoisonitropropanbenzolsulfosaures Kalium, $KSO_3—C_6H_4—N_2—C{\begin{matrix}(CH_3)_2\\ NO_2\end{matrix}}$. Durch Reduction der Aethanverbindung wurde ein Körper $HSO_3—C_6H_4—N_2—C_2H_4NH_2$ erhalten, welcher, mit Zinn und Salzsäure gekocht, ein neues Product giebt. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2285—90. 12. Jan. [5. Dec. 1879.] Zürich, V. Meyer's Labor.)

P. Spica, Ueber *Cumolsulfosäure und ein neues Cumophenol*. Das Cumol aus Cuminsäure wurde in die Sulfosäure und letztere in Barytsalz übergeführt. Neben dem bereits von Fittig, Schäfer und König beschriebenen Barytsalz mit $1H_2O$ wurde in den letzten Mutterlaugen noch ein weniger leicht krystallisirendes Salz, $(C_6H_4.C_3H_7.SO_3)_2Ba + 3H_2O$ oder $+ 3^1/_2H_2O$, gefunden, welches bei der Ueberführung in Bleisalz und in Cumolsulfamid beständige Verbindungen ergab, welche in ihren Eigenschaften von den entsprechenden Derivaten des ersten Barytsalzes bedeutend abweichen. Beide Cumolsulfamide wurden durch Oxydation mittels Permanganat in Amidosulfocarbonsäuren und letztere durch Schmelzen mit Kali in die entsprechenden Oxybenzoësäuren umgewandelt. Das Barytsalz mit $1H_2O$ führte hierbei zu Paraoxybenzoësäure als Hauptproduct, während aus dem Barytsalze mit $3H_2O$ Salicylsäure erhalten wurde. — Das Barytsalz mit $1H_2O$ giebt bei der Kalischmelze das früher von Paternò und Spica beschriebene, krystallisirte Cumophenol vom Schmelzpunkte 61°. Das löslichere Barytsalz führt dagegen zu einem Cumophenole, welches auch in der Kälte nicht krystallisirt und bei 218,5° (corr.) kocht, während das krystallisirte bei etwa 227° kocht. Wurden beide Cumophenole in Aethylderivate verwandelt und mit Chromsäuremischung oxydirt, so lieferte das feste Cumophenol Aethylparaoxybenzoësäure, das flüssige dagegen als Hauptproduct eine ölige Säure, wahrscheinlich Aethylsalicylsäure. Den Cumophenolen würden hiernach die Stellungen 1.4 und 1.2 zukommen. (Gazz. chim. **9**. 433—44. October 1879. Palermo. Ber. Chem. Ges. **12**. 2367—68.)

Ad. Liebmann, Eine Synthese *von Cumol*. Dieselbe wurde nach der Methode von

Lippmann und Louguinine (68. 190) durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Benzalchlorid bewirkt. Dies beweist aufs Neue, dass Cumol Isopropylbenzol ist. (Ber. Chem. Ges. 13. 45—46. 26. [6.] Januar Bonn.)

E. Paternò und P. Spica, *Cymol aus Cuminalkohol.* Letzterer wurde durch HCl in Cymolchlorid und dieses in alkoholischer Lösung durch Zink und Salzsäure in Cymol umgewandelt; es ist identisch mit Camphercymol. (Gazz. chim. 9. 397—400. October 1879. Palermo.)

G. Mazzara, Ueber *Phenoldiazobenzol*, $C_6H_5—N=N—C_6H_4OH$. Dasselbe wurde durch Einwirkung von Kaliumnitrit und Anilinnitrat auf Phenol dargestellt. Ebenso erhielt man aus Parakresol das *Kresoldiazobenzol*, $C_6H_5—N=N—C_6H_3(CH_3)OH$. (Gazz. chim. 9. 424—25. Palermo.)

E. Paternò und F. Canzoneri. Ueber *Alkoholderivate des natürlichen und synthetischen Thymols.* Das Methylderivat des natürlichen Thymols lieferte beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Nitrooxymethyltoluylsäure; das Aethylthymol verhält sich analog. Die entsprechenden Derivate des Camphothymols aber gaben die entsprechenden Terephtalsäuren (Gazz. chim. 9. 455—62. October. Palermo.)

G. Mazzara, Ueber *Tolylphenol*, $HO.C_6H_4—C_6H_4.(CH_3)_2$. Dasselbe wurde durch Erhitzen von Phenol und Chlorxylol am Rückflusskühler unter Zusatz von Zinkpulver erhalten. (Gazz. chim. 9. 421—25. October 1879. Palermo.)

O. Hesse, Ueber *Amidomethylenbrenzcatechine.* Nitropiperonylsäure wird in wässeriger Lösung durch Zinnfeile und Salzsäure leicht reducirt. Sobald die anfänglich gelbe Lösung farblos geworden ist, wird das gelöste Zinn durch Schwefelwasserstoff weggenommen und die klar filtrirte Lösung bei gelinder Temperatur abgedampft, worauf bei starker Concentration der Lösung das salzsaure Salz des Monamidomethylenbrenzcatechins auskrystallisirt. Die Reaction erfolgt mithin nach folgender Gleichung:

$$C_8H_5(NO_2)O_4 + 6H = C_7H_5(NH_2)O_2 + 2H_2O + CO_2.$$

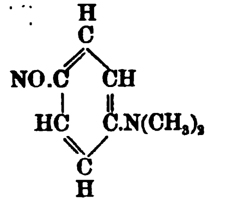
Das gleiche Product entsteht bei Einwirkung von Zinnfeile und Salzsäure auf Nitromethylenbrenzcatechin. Das aus wenig heissem Wasser umkrystallisirte Salz ist wasserfrei. Es gab bei der Analyse $C_7H_7NO_2,HCl$. Das salzsaure *Monamidomethylenbrenzcatechin* krystallisirt in farblosen Blättchen und platten Nadeln, welche sich in Wasser und Weingeist leicht lösen. Die wässerige Lösung des Salzes giebt mit Eisenchlorid eine intensiv kirschrothe Färbung. Silberlösung zur wässerigen Lösung des Salzes gebracht liefert anfänglich AgCl, später bei einem Ueberschusse der Silberlösung tritt eine prächtig blaue Farbe der Lösung ein, wobei Metall abgeschieden wird. Fichtenholz färbt sich mit der wässerigen Lösung des Salzes intensiv safrangelb. Das salzsaure Salz löst sich in mässig verdünnter Schwefelsäure farblos auf.

Mit Platinchlorid giebt die wässerige Lösung des Salzes einen blassgelben, aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehenden Niederschlag von salzsaurem Monamidomethylenbrenzcatechinplatinchlorid. Dieser Niederschlag ist indess leicht veränderlich. Mit Goldchlorid entsteht eine purpurrothe Färbung, jedoch anfänglich kein Niederschlag; später scheidet sich Gold ab. Wird das Salz mit Natronlauge übersättigt, so entzieht Aether der Mischung die freie Base, welche beim Verdunsten der mit Wasser gewaschenen Aetherlösung als ein bräunlich gefärbtes Oel von stark basischer Reaction zurückbleibt, leicht löslich in Alkohol und Chloroform. Durch Neutralisation dieser Substanz mit Oxalsäure oder Schwefelsäure wurden die entsprechenden Salze gewonnen. Hiervon ist das oxalsaure Salz in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt in derben weissen Nadeln. Das Sulfat dagegen krystallisirt in äusserst zarten Nadeln, welche sich leicht in Wasser, etwas schwerer in Weingeist lösen. —

Bei der Nitrirung von Piperonylsäure mittels rauchender Salpetersäure wurde von Jobst und Hesse Dinitromethylenbrenzcatechin als Nebenproduct erhalten. Dasselbe lässt sich ebenfalls sehr leicht mittels Zinnfeile und Salzsäure reduciren. Wird dann die vom Zinn durch Schwefelwasserstoff befreite klar filtrirte Lösung vor Luft geschützt abgedampft, so krystallisiren endlich weisse Blättchen eines salzsauren Salzes, des salzsauren *Diamidomethylenbrenzcatechins.* Die wässerige Lösung dieses Salzes färbt sich mit Platinchlorid dunkelbraunroth, mit Eisenchlorid intensiv grün. Es löst sich mit gelbbrauner Farbe in concentrirter Schwefelsäure, welche Lösung indess auf Zusatz von wenig Wasser eine prächtige blaue Färbung annimmt. Ein Zusatz von concentrirter Schwefelsäure macht die blaue Farbe wieder verschwinden, Wasser erzeugt sie wieder. Zur Darstellung der freien Base wurde das Salz mit Sodalösung zersetzt und die Base mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des mit Wasser gewaschenen Aethers blieb ein krystallinischer, jedoch schmutzig grüner Rückstand der zum Theil veränderten Base. Durch Behandlung dieses Rückstandes mit Salzsäure wurde wieder das ursprüngliche Salz in Krystallen erhalten, die in einer gefärbten Mutterlauge eingelagert waren. Das vorhandene Material reichte nicht, um die Formel dieser Base, welche voraussichtlich $C_7H_8N_2O_2 = C_6H_2.CH_2.(NH_2)_2.O_2$ sein wird, durch die Analyse festzustellen. (Lieb. Ann. 199. 341—43. November 1879.)

W. H. Greene, Neue *Synthese des Saligenins*. Die Methode, durch welche Vf. diese bewirkt hat, ist eine Anwendung der allgemeinen Methode von Reimer u. Tiemann. Denn da das Saligenin Oxybenzylalkohol ist, so muss es durch Einwirkung von Methylenchlorid auf Natriumphenylat bei Gegenwart von Natriumhydrat entstehen, weil unter gleichen Umständen das Salicylaldehyd oder die Salicylsäure durch Einwirkung von Chloroform oder Kohlenstoffperchlorid auf Natriumphenylat entstehen. Vf. erhitzte 30 g Methylenchlorid, 30 g Phenol und 40 g Natriumhydrat, gelöst in 50 g Wasser, in geschlossenen Röhren auf 100°. Nach 6 Stunden wurde das Product mit Salzsäure neutralisirt und mit Aether geschüttelt, welcher das Saligenin und das überschüssige Phenol extrahirt. Man verjagt den Aether und erschöpft den Rückstand mit siedendem Wasser, welches den grössten Theil des Phenols ungelöst lässt. Die wässerige Lösung hebt die geringe Menge Phenol, welche sich nach dem Abkühlen ausscheidet, ab, worauf man über Schwefelsäure krystallisiren lässt. Durch Abpressen der Krystallmasse erhält man das Saligenin genügend rein, um es umkrystallisiren zu können. Wendet man statt der wässerigen Lösung des NaHO eine alkoholische an, so verläuft die Reaction rascher, aber die Resultate sind nicht besser. (C. r. **90.** 40. [5.*] Jan.)

C. Riedel, Die *Constitution des Nitrosodimethylmetatoluidins* (s. Wurster und Riedel **79.** 710). Aus dem Umstande, dass das Dimethyltoluylendiamin, welches durch Reduction des Nitrosodimethylmetatoluidins erhalten wird, mit Braunstein und Schwefelsäure ein Toluchinon und dieses mit SO_2 ein Hydrotoluchinon giebt, welche beide identisch mit den von Nietzki aus Paraamidotoluol dargestellten entsprechenden Verbindungen sind, erscheint das Dimethyltoluylendiamin als ein dimethylirtes Paraamidotoluol, und hieraus folgt, dass im Nitrosodimethylmetatoluidin die Nitrosogruppe zur Amidogruppe in der Parastellung stehe, was durch nebenstehende Formel ausgedrückt ist. (Ber. Chem. Ges. **13.** 126—27. 9. Febr. [17. Jan.] Münch.)



G. Staats, Ueber einige *Abkömmlinge des Ortho- und Para-Toluidins*: o- und p-Tolylsenföl, $CS=N-C_7H_7$; o- und p-Tolylsulfoharnstoff, $H_2N-CS-NH(C_7H_7)$; o- und p-Tolyläthylsulfoharnstoff, $(C_2H_5)HN-CS-NH(C_7H_7)$; o- und p-Tolylphenylsulfoharnstoff, $(C_6H_5)HN-CS-NH(C_7H_7)$; o-Tolylglykocholl, $(C_7H_7)HNCH_2COOH$. — Ausserdem *Acetoorthohomoparaoxybenzaldehyd*, $C_6H_2(COH)^4(OC_2H_3O)^1(CH_3)^2$. (Ber. Chem. Ges. **13.** 135—38. 9. Febr. [17. Jan.] Berlin.)

Fr. Landolph, Zusammenstellung von *Anetholderivaten*. 1. *Anetholdihydrür*, $C_6H_4(OCH_3)C_3H_7$, durch Spaltung von Anethol mittels Fluorbor (daneben C und Anisol), nach

$$(C_{10}H_{12}O)_2 = C_7H_8O + C_{10}H_{14}O + C_2H_2 + C.$$

2. *Anetholtetrahydrür* oder *Anetholcampher*, $C_6H_6(OCH_3)C_3H_7$, durch Oxydation von Anethol mittels Salpetersäure (daneben Anisaldehyd und Essigsäure) nach:

$$(C_{10}H_{12}O)_2 + 2H_2O + O = C_{10}H_{16}O + C_8H_8O + C_2H_4O_2.$$

3. *Anetholhexahydrür* oder *Anetholborneol*, $C_6H_8(OCH_3)C_3H_7$, aus dem Tetrahydrür durch Erhitzen mit Kali. — Ausserdem entsteht wahrscheinlich *Anetholoctohydrür*, $C_6H_{10}(OCH_3)C_3H_7$, welches dem Menthol der Campherreihe entspricht, durch eine geeignete Reaction aus einem der vorhergehenden. — 4. Condensationsproducte, $C_{16}H_{18}O_3$, $C_{14}H_{16}O_2$, $C_{16}H_{20}O_3$. (Ber. Chem. Ges. **13.** 114—48. 9. Febr. [8. Dec.])

B. Goës, Ueber das *Diphenyldiimidonaphtol*. Diimidonaphtol (aus Martiusgelb) giebt mit Anilin und Toluidinen eine Anzahl sehr schöner Körper. Die Reaction mit jenem ist:

$$C_{10}H_5OH(NH)_2 + 2C_6H_5NH_2 = 2NH_3 + C_{10}H_5OH(NC_6H_5)_2.$$

Die mit Paratoluidin ist analog und giebt $C_{10}H_5OH(NC_6H_4.CH_3)_2$. (Ber. Chem. Ges. **13.** 123—25. 9. Febr. [17. Jan.] München.)

E. v. Sommaruga, Ueber das Verhalten des *Phenanthrenchinons gegen Ammoniak*. In dieser Arbeit weist der Vf. nach, dass die Reaction des Ammoniaks auf Phenanthrenchinon in wesentlich anderer Weise als beim Isatin verläuft; die Zahl der Reactionsproducte ist eine viel grössere. Dabei treten erhebliche Mengen eines Harzes auf, das die Reindarstellung einiger Verbindungen sehr erschwert. Die unter erheblichem Drucke erhaltenen und isolirten Verbindungen sind folgende: aus der alkoholischen Lösung ein Körper von der Formel $C_{28}H_{19}N_3O$, der als *Diphenanthrenoxytriimid* bezeichnet wird; aus dem in Alkohol unlöslichen Theile der Reactionsproducte ein mit dem genannten isomerer Körper, der in Eisessig löslich ist und als *Isodiphenanthrenoxytriimid* beschrieben wird. Ferner wurde eine Substanz erhalten, die in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von conc. Schwefelsäure, in der sie sich mit kornblumblauer Farbe löst, unlöslich ist, die durch Sublimation in einer die Siedetemperatur des Schwefels übersteigenden Temperatur gereinigt werden kann, die Zusammensetzung $C_{28}H_{16}N_2$ besitzt, und durch ihre Constitution darauf hinweist, dass im Phenanthrenchinon die von Graebe für die Chinone allgemein angenommene zweiwerthige Gruppe O_2 wirklich vorhanden ist. Sämmtliche beschrie-

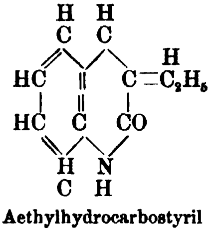
bene Körper sind nur wenig reactionsfähig und werden beispielsweise durch nascirenden Wasserstoff nicht afficirt; die beiden erstgenannten isomeren Substanzen können durch dieses Agens leicht gereinigt werden, da die sie in roher Form verunreinigenden harzigen Producte einem Oxydationsvorgange, wie es scheint, ihre Entstehung verdanken. Eine Fortsetzung der Untersuchung des Verhaltens von Ammoniak gegen andere Chinone wird von dem Verf. nicht beabsichtigt, da diese Reaction von anderer Seite ebenfalls studirt wird. (Wien. Anz. 1880. 20. [22.*] Jan. Wien, Lieben's Labor.)

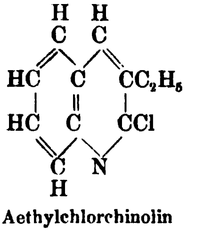
Hermann Tausch, Ueber *Morphinchlorhydrat.* Anknüpfend an eine ähnliche Beobachtung von Sommaruga hat Tausch gefunden, dass die im Handel vorkommenden Sorten von salzsaurem Morphin beim Erhitzen auf 130° nicht nur ihr Krystallwasser verlieren, sondern auch braun werden und eine theilweise Zersetzung erleiden. Reines salzsaures Morphin dagegen kann ohne Zersetzung und ohne Bräunung auf 130° erhitzt werden, was mit den alten Angaben in Uebereinstimmung steht. Die Zersetzung und Bräunung ist nur durch Verunreinigung mit harzigen Substanzen bedingt und kann als einfaches Mittel zum Nachweise derselben benutzt werden. Man überzeugt sich auf diese Weise, dass das käufliche Salz fast immer unrein ist. Das Morphinchlorhydrat giebt übrigens sein Krystallwasser nicht erst bei 130° ab, wie gewöhnlich angegeben wird, sondern schon bei 100°. Diese Thatsache ist von einer gewissen praktischen Bedeutung, da sich daraus ergiebt, dass ein bei 100° getrocknetes Präparat (eben weil krystallwasserfrei) mehr Morphin enthält und daher eine stärkere Wirkung haben muss, als das lufttrockene Salz. Auch die freie Base Morphin verliert ihr Krystallwasser schon bei 100°, während 120° gewöhnlich dafür angegeben wird. (Wien. Anz. 1880. 20. [22.*] Jan. Wien, Lieben's Labor.)

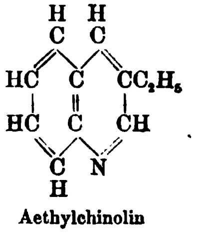
Jungfleisch, Ueber die *Chinaalkaloide.* Vf. giebt eine Zusammenstellung der charakteristischen Eigenschaften und Reactionen von folgenden Chinabasen und deren Salzen: Chinin, Chininhydrate (mit 1, 2, 3 und 9 H_2O); Chinidin, basisches und neutrales Sulfat, basisches und neutrales Chlorhydrat, neutrales Tartrat des Chinidins; Chinicin, basisches und neutrales Sulfat, Platindoppelchlorid, Jodhydrat, Oxalat, basisches und neutrales Tartrat des Chinicins. (Journ. Pharm. Chim. [4.] **30.** 496—500; [5.] **1.** 129—37. Dec. 1879 und Febr. 1880.)

K. Kraut, *Belladonnin.* Käufliches Belladonnin scheint ein Gemenge einer durch Barytwasser nicht zersetzbaren Base, welche Vf. bereits 1868 im käuflichen Atropin auffand und für welche er den Namen Belladonnin beibehält und Atropin zu sein scheint. Beide sind wahrscheinlich isomer. (Ber. Chem. Ges. **13.** 165—66. 9. Febr. [28. Januar.] Hannover.)

Adolf Baeyer und **O. R. Jackson**, Ueber die *Synthese der Homologen des Hydrocarbostyrils und des Chinolins.* Phenylangelicasäure (aus Bittermandelöl und normaler Buttersäure) giebt mit Natriumamalgam *Phenylvaleriansäure;* diese wird nitrirt und das rohe Gemisch von Nitrosäuren reducirt. Aus der darin enthaltenen Orthosäure bildet sich dann ein Homologes des Hydrocarbostyrils, *Aethylhydrocarbostyril,* welches sich ausscheidet. Letzteres giebt mit PCl_5 *Aethylchlorchinolin,* $C_{11}H_{10}NCl$, welches sich ganz ähnlich verhält, wie das aus dem Hydrocarbostyril gewonnene Dichlorchinolin, und auch ebenso wie dieses mit HJ eine chlorfreie Base, *Aethylchinolin,* $C_{11}H_{11}N$, von dem Charakter des Chinolins giebt. Das sich hieraus ergebende übereinstimmende Verhalten der Phenylvaleriansäure mit der Phenylpropionsäure lässt letztere als Phenyläthylpropionsäure, $C_6H_5CH_2CH(C_2H_5)CO_2H$, und die obigen Verbindungen als:


Aethylhydrocarbostyril


Aethylchlorchinolin


Aethylchinolin

auffassen. (Ber. Chem. Ges. **13.** 115—213. 9. Febr. [17. Jan.] München.)

Adolf Baeyer und **O. R. Jackson**, Ueber die *Synthese des Methylketols, eines Isomeren des Skatols.* Das Methylketon der Phenylessigsäure, erhalten nach Radziszewski durch Erhitzen eines Gemenges von phenylessigsaurem und essigsaurem Kalk wurde nitrirt und das Nitroproduct mit Ammoniak und Zinkstaub am Rückflusskühler erhitzt. Durch Dampf gewann man daraus ein Destillat, aus dem sich Nadeln von C_9H_9N abschieden. Dieser Körper ist isomer mit Skatol, unterscheidet sich aber sowohl von diesem als auch vom Indol und wird in Anbetracht seiner Entstehungsweise Methylketol genannt; es bleibt übrig, zu untersuchen, ob er ein Homologes des Indols oder ein Methylderivat einer noch

unbekannten, dem Indol isomeren Base, des Ketols, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\N=\end{matrix}\right\rangle CH$ ist, wonach ihm selbst die Formel $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\N=\end{matrix}\right\rangle C.CH_3$ zukommen würde. (Ber. Chem. Ges. **13**. 187—89. 9. Febr. [31. Jan.] München.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

A. M. Beile, Ueber den *Zuckergehalt des Blutes*. Zur quantitativen Bestimmung des Zuckers bediente sich Vf. des Sachsse'schen Verfahrens (Titriren mit Jodquecksilberlösung), nachdem das Blut resp. Serum vorher durch Aufkochen von Eiweiss befreit war. Die geringen Mengen von im Filtrat etwa vorhandenem Pepton beeinflussen die Zuckerbestimmung nicht, wie Vf. durch besondere Versuche festgestellt hat. Es ist für die Zuckerbestimmung nicht erforderlich, das Blut unmittelbar nach dem Aderlass zu verarbeiten. Der Zuckergehalt ändert sich innerhalb 5 Stunden nicht, vorausgesetzt, dass das Blut bei Zimmertemperatur ruhig stehen bleibt, dagegen verringert er sich aber bei andauerndem heftigen Schütteln des Blutes (mittels des Gasmotors): so sank er von 0,197 auf 0,170 p. c. durch 3stündiges Schütteln. Durch vergleichende Bestimmungen des Blutes und des zugehörigen Serums suchte Vf. festzustellen, ob die Blutkörperchen in der That, wie v. Mering vermuthet hatte, zuckerfrei sind. Zu einer bestimmten Entscheidung der Frage gelangte Vf. nicht, indessen ergab sich doch als wahrscheinlich, dass der Zucker in der Regel nur im Serum gelöst; in einzelnen Fällen schienen aber auch die Blutkörperchen Zucker zu enthalten. Die weiteren Untersuchungen erstrecken sich auf die Frage nach der Zunahme des Zuckergehaltes des Blutes bei Resorption desselben vom Darmkanal aus. Der Zuckergehalt des Carotisblutserums stieg in den ersten Stunden nach Fütterung mit Dextrin für Dextrin und Rohrzucker unzweifelhaft, so in einem Versuche von 0,170 auf 0,348 p. c., dann auf 0,384 p. c.; diese Zunahme kommt jedoch nicht in Betracht gegenüber der Menge an Zucker, welche in derselben Zeit aus dem Darm verschwindet. Der Zuckergehalt des Pfortaderblutes ist auch zu der Zeit, wo der des Carotisblutes sein Maximum erreicht hat, immer noch höher, wie dieser letztere, wie Vf. durch vergleichende Versuche an demselben Thiere gefunden hat. Daraus geht hervor, dass innerhalb des arteriellen Stromgebietes Bedingungen für eine schnelle Zerstörung des Zuckers vorhanden sein müssen. Endlich hat B. noch vergleichende Bestimmungen des Zuckergehaltes des Serums aus Pfortaderblut und Lebervenenblut angestellt und den letzteren (bei Abschluss von der Vena cava) höher gefunden; jedenfalls also wirkt die Leber nicht vermindernd auf den durch die Pfortader zugeführten Zucker ein. (Arch. f. Anat. und Physiol. Med. C.-Bl. **18**. 83—84. 31. Jan.)

L. Disqué. Entgegnung auf die „Abwehr" des Herrn Prof. Maly „in Angelegenheit des *Hydrobilirubins* (Urobilins)" s. **79**. 712. (Pflüger's Arch. **21**. 176—78. 7. Februar.)

Albrecht Kossel, Ueber die *Peptone und ihr Verhältniss zu den Eiweisskörpern*. Erwiderung auf die Abhandlung Maly's: Ueber Verwirrung und Entstellung in der Peptonlehre **79**. 740. (Pflüger's Arch. **21**. 179—84. 7. Februar.)

Ferd. Fischer, Ueber die *Ausnutzung der Nahrungsmittel*. 1. *Nahrungsbedarf des Menschen* nach **J. Ranke** — 2. *Nährwerth verschiedener Nahrungsmittel* nach **Rubner** (Polyt. Journ. **234**. 486—89. Ende December 1879.)

Th. Husemann, Chloral und die *Krampfgifte*. (Arch. Pharm. [3.] **15**. 481—508. Ende December 1879.)

I. Munk, Die *physiologische Bedeutung und das Verhalten des Glycerins im thierischen Organismus*. Versuche an Hunden ergaben, dass das Glycerin nicht im Stande ist, wie der Rohrzucker Körpereiweiss vor dem Zerfall zu schützen; es ist also nach der gewöhnlichen Definition kein Nährstoff. Es scheint im Organismus vollständig zu zerfallen, wenigstens fanden sich im Harne nur Spuren wieder. Eine Bildung von Glycerinphosphorsäure oder Glycerinschwefelsäure fand nicht statt. (Virch. Arch. **76**. 119. Med. C.-Bl. **18**. 68. 24. Januar.)

L. Lewin, Ueber das *Verhalten der Xanthogensäure und der xanthogensauren Alkalien im thierischen Organismus* und die *Giftwirkung des Schwefelkohlenstoffs*. In der Wärme zerlegt sich die Xanthogensäure schon bei 25° in Alkohol und Schwefelkohlenstoff nach $CS(OC_2H_5)SH = C_2H_5(OH) + CS_2$. Vf. hat sich durch Versuche an Meerschweinchen überzeugt, dass dieselbe Zersetzung auch im Organismus erfolgt, wodurch Vergiftungserscheinungen eintreten. Andere Versuche an Hunden und Kaninchen ergaben, dass die gleichen Vergiftungserscheinungen beobachtet werden, wenn Schwefelkohlenstoff subcutan injicirt wird. Die Todesursache ist in beiden Fällen Erstickung in Folge einer directen Lähmung des Athmungscentrums. Der Schwefelkohlenstoff wirkt hierbei im Körper als solcher ohne eine Zersetzung in Schwefelwasserstoff und Ameisensäure zu erleiden. Die xanthogensauren Alkalien bewirken subcutan oder in den Magen eingeführt, bei Kaninchen Diarrhoea, bei Thieren, die erbrechen können, in Dosen von 1,0 g und darüber Erbrechen ohne nachweisbare sonstige pathologische Erscheinungen. In den Magen gebracht, zer-

setzen sie sich ganz allmälig durch die freie Säure des Magens in Kaliumchlorid und Xanthogensäure, worauf die letztere durch die Körperwärme sich sofort in Schwefelkohlenstoff und Alkohol spaltet. Die xanthogensauren Alkalien sind vorzügliche *Conservirungs- und Desinfectionsmittel* und können den für eine medicamentöse Verwendung ungeeigneten Schwefelkohlenstoff ersetzen. (Virch. Arch. **78**. 113. Med. C.-Bl. **18**. 92—93. 31. Januar.)

T. Pauli, Ueber den *Uebergang der Salicylsäure in die Milch der Wöchnerinnen*. Die Salicylsäure geht in die Milch der Wöchnerinnen über, doch gelingt der Nachweis nicht nach Verabreichung kleiner Dosen, und erschwert ist derselbe, wenn nur geringe Mengen von Milch für die Analyse genommen werden. Die Säure ist schon nach einigen Stunden in der Milch nachzuweisen, doch tritt die stärkste Reaction 24 Stunden nach der letzten Verabreichung des Medicamentes auf. — Die Salicylsäure wurde durch Aether nach Zusatz von Schwefelsäure extrahirt und dann durch die bekannte Eisenreaction nachgewiesen. Ferner ist auch ein Versuch zur annähernden quantitativen Bestimmung der Salicylsäure auf colorimetrischem Wege angegeben, und zwar durch vergleichende Versuche mit bestimmten Mengen von Kuhmilch und Salicylsäure. Danach sollen bei normaler Milchsecretion und mittleren Dosen von Salicylsäure durchschnittlich 0,075—0,15 g der Säure durch die Brust ausgeschieden werden. — Im Harn der Säuglinge war die Salicylsäure viel leichter, als in der Milch der Mutter nachzuweisen. — Nur in geringen Mengen konnte dieselbe im Speichel aufgefunden werden. (Dissert. Med. C.-Bl. **18**. 112. 7. Febr. Berlin.)

A. Bókay, Zur *Chemie der Sputa*. Vf. hat in den Sputis von verschiedenen, an Bronchial- und Lungenaffectionen Leidenden die organischen Bestandtheile bestimmt und gefunden: Fett bis 9,725 p. m. vom frischen Sputum, freie Fettsäuren bis 0,902 p. m. fettsaure Salze, Seifen bis 3,972 p. m., alle drei Maxima bei vorgerückter Phthise; Cholesterin bis 4,146 p. m. bei croupöser Pneumonie (Max.) und 0,141 bei vorgerückter Phthise (Min.). Die Menge des Lecithins und Nucleïns wächst, wie zu erwarten war, mit dem Gehalte an Eiterkörperchen resp. an zelligen Elementen. Von Eiweisskörperchen fand sich Serumalbumin, Globulin und eine myosinartige Substanz. (Pester Med. chir. Presse 1879. No. 16—18. Med. C.-Bl. **18**. 41. 17. Januar.)

William Foster, Versuche über die *Verunreinigung der Luft durch arsenige Dämpfe von Arsenfarbstoffen*. Vf. hat sich veranlasst gesehen, diese Frage experimentell zu erörtern, indem er einen Luftstrom tagelang durch Flaschen leitete, welche Schweinfurter Grün entweder mit Wasser befeuchtet oder mit Terpentin- und Leinöl angerieben und über eine grosse Oberfläche von Glasscherben vertheilt, enthielten. Die austretende Luft wurde durch Kalilauge und Silbernitrat geleitet und letztere auf Arsen geprüft. In allen Fällen erhielt er ein negatives Resultat. (Chem. News **41**. 3—4. 2. Januar [15.* December 1879.) London, Medical Soc.)

Th. Farley, Lösungsvermögen des *Glycerins*. Die folgenden Zahlen geben an, wie viel Theile Glycerin zum Lösen von 1 Theil der betreffenden Substanz nöthig sind: Schwefel 2000, Jod 100, rothes Quecksilberjodür 340, Sublimat 14, schwefelsaures Chinin 48, Tannin 6, Veratrin 96, Atropin 50, salzs. Morphin 19, Brechweinstein 50, Jodschwefel 60, Jodkalium 3, Schwefelkalium 10. (Journ. Pharm. Chem. [5.] **1**. 58. Januar.)

G. Planchon, *Stammpflanzen des Curare*. Die Frage wegen des Ursprungs des Curare klärt sich immer mehr auf. Die Pflanzen, welche als Basen für das amerikanische Gift dienen, gehören sämmtlich der Gattung *Strychnos* an. Gegenwärtig sind vier Regionen bekannt, welche als Centren für die Fabrication angesehen werden können, und für jede derselben lässt sich eine Hauptpflanze angeben: im englischen Guyana Strychnos cogens Benth, im oberen Lauf des Amazonenstromes Str. Castelnaeana, im Bereich des Rio Negro Str. Gubleri, im französischen Guyana Str. Crevauxii. (C. r. **90**. 133—34. [19.*] Januar.)

G. Planchon, Ueber die *Structur des Holzes und der Rinde der Strychnos-Arten*. (Journ. Pharm. Chem. [5.] **1**. 18—24. Januar.)

J. Möller, Ueber das *Linaloë-Holz*. (Polyt. Journ. 234—36. Ende December 1879.)

G. Dal Sie, Ueber *Insectenpulver* aus den Blüthen von Chrysanthemum cinerariaefolium Trev. (Gazz. chim. **9**. 445—51. October. Verona.)

Ant. Belohoubek, *Ueber den böhmischen Thee*. Seit einigen Jahren wird in mehreren Districten Böhmens als *Thea chinensis* ein Strauch cultivirt, dessen Blätter, als *grüner* und als *schwarzer* Thee zubereitet, bereits vielfach — selbst im Auslande — im Handel anzutreffen sind und sowohl an und für sich in Dosen auf Art der üblichen „chinesischen" gefüllt, als Thee verkauft, als auch zum *Fälschen echten chinesischen Thees* verwendet werden. A. Vogel hat seinerzeit die Pflanze als *Lithospermum officinale* erkannt und Vf. hat es nun unternommen, den böhmischen Thee einer morphologischen, histologischen und chemischen Untersuchung zu unterziehen. Was die Resultate der letzteren betrifft, sei Nachstehendes hervorgehoben. Theïn oder irgend ein anderes Alkaloid wurde nicht vorgefunden, sondern nur Cellulose, Schleimstoff, Gummi, einige Glukosen, Fett, äth. Oel, Harz, Gerbstoff, Chlorophyll, Eiweisskörper, Huminkörper, organische Salze (namentlich Oxalate), unorganische Körper und Wasser; ausserdem scheint etwas Dextrin und irgend ein Glukosid darin enthalten zu sein.

Die Ergebnisse der quantitativen Untersuchungen sind ihrer Wesenheit nach nachstehend verzeichnet und mit der durchschnittlichen Zusummensetzung des chinesischen Thees verglichen.

	Böhm. Thee.	Chin. Thee.
Cellulose	5,9637	21,3067
Gerbstoff	8,2547	13,7842
Fett	9,2910	3,7683
Aeth. Oel		0,6700
Andere N-freie org. Subst.	26,4941	24,1286
Theïn		1,7690
Eiweissstoffe	24,5406	19,9067
Asche	20,5960	5,3415
Wasser	9,8599	9,3250
	100,0000	100,0000

Im Uebrigen sei auf die umfangreiche mit einer Tafel lith. Abb. versehene Abhandlung verwiesen. (Arch. mikr. a zbozizn. 1. VII—XXXIV, Prag, böhm. Technik. 1879.)

Ueber die Function der vegetabilischen Gefässe,

von

JOSEF BOEHM.

(Schluss.)

Die Vorgänge in trocknenden Weidenzweigen sind also nicht immer die gleichen, und hierin dürfte vielleicht auch theilweise die Ursache liegen, dass der Gewichtsverlust, welchen verschiedene Zweige, ohne ihre Entwickelungsfähigkeit als Stecklinge einzubüssen, erleiden können, oft sehr verschieden ist. Es muss aber bemerkt werden, dass der Wassergehalt gleichzeitig abgeschnittener Zweige bei gleichem Gewichte oft in hohem Grade variirt. Ueppige Stocksprosse sind durchschnittlich wasserreicher als gleich schwere Stammzweige.

Wenn bei trocknenden Weidenzweigen der Gewichtsverlust bereits gegen 20 p. c. beträgt, so verfärbt sich die Rinde sehr häufig an den Enden und zwar am oberen Ende fast ausnahmslos in grösserer Ausdehnung als am unteren. — Wie aus folgender Tabelle I. ersichtlich ist, bewahren Zweige, deren

Tabelle I. Die halbtrockenen Zweige wurden einfach in Wasser gestellt.

Nr.	Gewicht der Zweige: frisch am 15. Mai	Gewicht der Zweige: getrocknet bis	Gewichtsverlust in Procenten	Gewicht der Stecklinge: bei beginnender Wurzelbildung am	Gewicht der Stecklinge: nach Entfernung der Wurzeln und Triebe am 31. Juli
		21. Mai		31. Mai	
1	104,27	97,57	6,43	98,50	96,85
2	73,35	66,62	9,18	64,50	66,62
3	55,72	49,64	10,91	48,35	49,00
		24. Mai		4. Juni	
4	84,62	75,60	10,66	77,15	74,30
5	87,55	76,25	12,91	77,97	77,85
6	68,34	55,02	19,46	55,90	57,05
		1. Juni		15. Juni	
7	108,85	83,60	23,14	85,55	83,97
8	51,12	37,72	25,62	39,45	40,82
9	70,60	52,12	26,17	52,07	53,76

Gefässe in Folge theilweiser Lufterfüllung ihrer Enden für Wasser nicht

mehr vollkommen permeabel sind, selbst nach mehrmonatlicher Cultur ihr Gewicht ziemlich unverändert, mögen sie nun beim Trocknen viel oder wenig Wasser verloren haben. Es ist dies selbstverständlich nur bei Stecklingen der Fall, deren Rinde bis zum oberen Ende frisch und grün blieb, und kann so wie die dauernde, d. i. irreparable Gewichtsabnahme von Pflanzen, bei welchen die Wasseraufnahme durch die Wurzeln vorübergehend sistirt wurde, nur durch die Annahme erklärt werden, dass bei einem gewissen Druckminimum in die saftleitenden Zellen Luft abgeschieden wird und dass somit die Tension der Luft in den Zellen einer bestimmten Holzschicht bei gleichbleibender Art der Wasserzufuhr ziemlich ungeändert bleibt. Mit dieser Annahme scheint allerdings die bedeutende Gewichtszunahme halb getrockneter und dann mit Wasser injicirter Zweige, wenn sie dann in Wasser gestellt werden, nicht im Einklange zu stehen. Der Widerspruch ist aber nur ein scheinbarer und löst sich sofort, wenn man erwägt, dass bei ungehinderter Wasserzufuhr die Luft in den Zellen von dem flüssigen Inhalte absorbirt u. durch eingesaugtes Wasser ersetzt wird. — Aus dem gleichbleibenden Gewichte von Stecklingen mit lufthaltigen Gefässenden folgt aber durchaus nicht, dass die Menge der in jeder saftleitenden Zelle enthalten gewesenen Flüssigkeit unverändert bleibt; es kann ja in den Zellen des unteren Zweigtheiles der flüssige Inhalt um eben oder fast eben so viel zunehmen, als derselbe in den oberen Zellen in Folge der Verdunstung dauernd vermindert wird.

Zu Versuchen mit halbtrockenen Zweigen wurden von 400 am 15. Mai Vormittags abgeschnittenen und gewogenen Zweigen nur solche gewählt, deren Rinde nur an den Schnitträndern geschwärzt war. Bei allen aus Stecklingen gezogenen Pflanzen wurden die Knospen mit Ausnahme der drei obersten bei beginnender Schwellung zerdrückt.

Bei Nr. 8 u. 9 waren nach Schluss des Versuches die Gefässe des centralen Holzes der frischen, 35 cm langen Zweig-Mittelstücke für comprimirte Luft sehr gut, die des peripheren Holzes in Folge ihrer Safterfüllung gar nicht permeabel. Bei den gebrühten und getrockneten Mittelstücken aller übrigen Stecklinge war das gerade Gegentheil der Fall. Das Unterbleiben der Thyllenbildung im centralen Holze von Nr. 8 und 9 war offenbar durch zu starkes Austrocknen desselben bedingt. Es darf aber nicht unerwähnt bleiben, dass auch bei diesen Stecklingen nicht nur die unteren, sondern auch die oberen Gefässenden mit Thyllen erfüllt waren.

In obige Tabelle sind nur die Resultate mit solchen Versuchszweigen aufgenommen worden, welche aus der obersten Knospe Triebe entwickelt hatten. In der Regel vertrocknet auch bei Zweigen, welche erst nach einem beiläufigen Gewichtsverluste von 20 p. c. in Wasser gestellt wurden, selbst wenn deren Rinde noch ganz frisch aussah, das obere Zweigende; betrug der Gewichtsverlust aber bereits 25—30 p. c., so vertrocknet in der Regel der grösste Theil des über dem Wasser befindlichen Zweigtheiles. Viel weniger nachtheilig sind jedoch, wie aus den Tabellen II. und III. ersichtlich sein mag, die Folgen des Trocknens, wenn die Zweige sodann mit Wasser injicirt, oder, besser noch, ganz unter Wasser dem vollen Tageslichte ausgesetzt wurden.

Diese Stecklinge hatten aus ihren obersten Knospen schöne Triebe entwickelt und am 4. August waren nur die den Trieben gegenüberliegenden Seiten 1—3 cm vom Schnittrande abwärts vertrocknet. Bei acht anderen, in gleicher Weise behandelten Stecklingen, deren Gewichtsverlust gleichfalls 28 bis 32 p. c. betrug, begannen schon nach 14 Tagen die oberen Enden zu vertrocknen.

Tabelle II. Die halbtrockenen Zweige wurden unter dem Drucke einer 75 cm hohen Quecksilbersäule mit Wasser injicirt und mit dem unteren Ende in Wasser gestellt.

Nr.	Gewicht der Zweige		Gewichtsverlust in Procenten	Gewicht der Stecklinge		
	frisch am 15. Mai	getrocknet bis 1. Juni		nach der Injection mit Wasser	bei beginnender Wurzelbildung a. 11. Juni	nach Entfernen der Triebe und Wurzeln am 4. August
1	42,30	30,10	28,83	39,78	47,44	43,58
2	71,96	51,12	28,96	67,57	74,97	71,62
3	50,75	35,43	30,18	45,57	54,63	48,76
4	82,47	57,15	30,70	73,64	89,58	80,92

Tabelle III. Die halbtrockenen Zweige wurden ganz unter Wasser dem vollen Tageslichte ausgesetzt.

Nr.	Gewicht der Zweige		Gewichtsverlust in Procenten	Nach Entfernung des Lenticellengewebes, der Triebe und Wurzeln
	frisch am 15. Mai	getrocknet bis 2. Juni		
1	57,82	41,90	27,54	91,83
2	61,08	43,27	29,16	89,17
3	48,12	33,62	30,14	67,54

Bei neun anderen, in gleicher Weise behandelten Zweigen, deren Gewichtsverlust am 2. Juli ebenfalls gegen 30 p. c. betrug, war Anfangs Octob. die Rinde an den Zweigenden in einer Länge von 1—5 cm schwarz gefärbt.

Die Gewichtszunahme frischer und halbtrockener, aber noch entwickelungsfähiger Weidenzweige ist, wie sich aus den vorstehenden Erörterungen und angeführten Versuchsresultaten ergiebt, wesentlich dadurch bedingt, dass die Gefässe wenigstens theilweise ganz mit Wasser erfüllt sind oder (nachträglich) erfüllt werden, d. h. dass dieselben bei sehr geringem Drucke für Wasser permeabel sind. Aus der folgenden Tabelle IV. möge man ersehen, dass ein Gleiches auch der Fall ist bei ganz lufttrockenen Zweigen, welche mit einem ihrer Enden in Wasser getaucht wurden.

Tabelle IV.

Nr.	Gewicht der Zweige		Gewichtsverlust in Procenten	Gewicht der Stecklinge am																
	frisch am 16. April	getrocknet bis 1. Juli		2. Juli	3. Juli	4. Juli	7. Juli	9. Juli	11. Juli	13. Juli	18. Juli	25. Juli	27. Aug.	20. Sept.	2. Oct.	25. Oct.	30. Nov.	3. Jan.	17. Febr.
1	101,20	59,65	41,06	61,85	62,87	64,26	66,73	67,85	68,76	69,87	73,05	78,03	96,52	103,80	106,50	110,48	114,10	115,87	116,32
2	97,10	56,48	41,83	57,75	58,25	59,19	60,75	61,25	62,06	62,80	64,80	69,32	81,75	87,40	89,75	93,60	97,60	100,35	101,92
3	76,57	44,54	41,82	45,24	45,66	46,23	47,50	47,72	48,26	48,90	50,28	52,11	59,63	62,15	63,05	65,20	66,90	66,35	65,18
4	am 4. Mai 1877 67,41	31,19	53,71	31,80	32,20	32,42	32,62	32,73	32,84	—	—	—	34,52	—	34,75	—	—	35,96	36,27

Bei Nr. 1 war nach dem Trocknen der ganze Querdurchschnitt für comprimirte Luft permeabel, bei Nr. 2 eine kleine, bei Nr. 3 aber eine ziemlich bedeutende Schicht des peripheren Holzes impermeabel. — Nr. 4 wurde im Jahre 1877 vom 4. Mai an als entknospter Steckling cultivirt und war am 15. October grösstentheils vertrocknet und nach Entfernung der Wurzeln und

anhaltendem Trocknen für comprimirte Luft ganz undurchlässig. Dieser Zweig wurde mit seinem oberen Ende in Wasser gestellt.

Werden gebrühte und getrocknete (und somit sicher thyllenfreie) Zweige von 25 cm und andere gleich starke von 50 cm Länge mit einem Ende gleich tief in Wasser gestellt, so ist während der ersten 4—6 Wochen die Gewichtszunahme bei allen Zweigen annähernd gleich gross, dauert aber bei den längeren Zweigen noch Monate fort, nachdem sie bei den kürzeren schon beendet war. Das obere Ende 50 cm langer Zweige bleibt oft dauernd lufttrocken. Etwas weiter nach abwärts sind bei Zweigen, welche noch in der Gewichtszunahme begriffen sind, die Zellen mit Wasser und Luft und bei einer bestimmten Entfernung vom Wasserniveau nur mit Wasser erfüllt. — Werden Zweige, deren Gefässe sämmtlich mit Thyllen gefüllt sind (Tabelle IV. Nr. 4) durch anhaltendes Kochen mit Wasser injicirt u. dann in Wasser gestellt, so vertrocknen sie alsbald bis zu einer geringen Entfernung vom Wasserniveau.

Aus allen diesen Erscheinungen ergiebt sich, dass bei der Wasseraufsaugung lufttrockener Weidenzweige die Gefässe in gleich hervorragender Weise betheiligt sind wie bei lebenden Stecklingen. In einer Beziehung ist aber die Ursache der Wasseraufsaugung bei trockenen Zweigen eine wesentlich andere als bei frischen. Während nämlich bei diesen, wie man sich leicht überzeugen kann, das Volumen ganz oder fast ganz unverändert geblieben ist, nachdem sie um 30—40 p. c. ihres ursprünglichen Gewichtes schwerer geworden sind, quillt trockenes Holz in kurzer Zeit auf, wenn dasselbe allseitig von Wasser benetzt wird. Die grosse Energie, mit welcher diese Volumzunahme erfolgt, hat darin ihren Grund, dass die Wasseraufsaugung zunächst durch moleculare Kräfte veranlasst ist. Es bekleiden sich nämlich vor allem anderen die Moleküle der Zellwand (wieder) mit Wasserhüllen. Indem dieses geschieht, vergrössert sich das Zelllumen und es muss nun auch in dieses Wasser eingesaugt werden. Nach vollendeter Quellung sind die Zellen theilweise mit Wasser und theilweise mit Luft erfüllt. Bleibt das Holz weiter unter Wasser, so wird die in den Hohlräumen eingeschlossene Luft endlich völlig absorbirt und von Wasser ersetzt. Das Trockenbleiben der Aussenwände hölzerner Wasserbehälter und die geringe Gewichtszunahme trockener Weidenstecklinge mit thyllenerfüllten Gefässen sind Folgen gleicher Ursachen. Trotz der enormen Kraft, mit welcher von lufttrockenen Zellwänden Wasser aufgenommen wird, sind dieselben doch nur in geringem Grade befähigt, den Wänden benachbarter Zellen ihr Imbibitionswasser zu entziehen.

Wir haben schon wiederholt darauf hingewiesen, dass frische Weidenzweige bei sehr geringem Drucke für Wasser permeabel sind. Diese Permeabilität verringert sich in dem Grade, als die Zweige austrocknen und steht gewissermaassen mit der Permeabilität für Luft in verkehrtem Verhältnisse. Durch lufttrockene Zweige von 50 cm Länge mit thyllenfreien Gefässen kann erst bei einem Ueberdrucke von 6—10 Atmosphären Wasser gepresst werden. Diese Erscheinung hat zweifellos darin ihren Grund, dass in Folge der Quellung des Holzes die Gefässe comprimirt werden. Nachdem sich die lufttrocken gewesenen Zweige mit Wasser vollgesaugt haben, sind sie für dieses wieder leicht permeabel.

Auf Grundlage des von uns geführten Nachweises, dass sowohl in frischen wie in todten Weidenzweigen die Wasserleitung vorzüglich in den Gefässen erfolgt, kann es wohl keinem berechtigten Zweifel unterliegen, dass ein gleicher Vorgang auch bei bewurzelten Pflanzen stattfindet.

Wir haben bereits hervorgehoben, dass nach längerer Cultur sich die Gefässe der Weidenstecklinge nicht nur an den Enden, sondern in der Regel ihrer ganzen Länge nach vom centralen Holze aus, welches dabei das Aussehen von Kernholz bekommt, mit Thyllen erfüllen. Nach 5—6 monatlicher Cultur vertrocknen diese Stecklinge sehr häufig vom oberen Ende aus, und soweit dies geschehen, sind sämmtliche Gefässe für comprimirte Luft impermeabel und mehr oder weniger vollständig mit Thyllen erfüllt. Es ist dies ein directer und schlagender Beweis dafür, dass bei Pflanzen mit saftführenden Gefässen die Zellen jedenfalls nicht in sehr hohem Grade die Fähigkeit besitzen, das Wasser zu leiten. Zwischen der Function der Gefässe frischer und halbtrockner Stecklinge und unverletzter Pflanzen besteht nur ein geringer Unterschied. Bei frischen Stecklingen können die Gefässe sehr leicht direct von aussen ebenso viel Wasser aufsaugen, als ihnen von benachbarten Zellen entzogen wurde. Aber auch bei bewurzelten Pflanzen und bei solchen Stecklingen, deren Gefässenden für Wasser schwer oder gar nicht permeabel sind, werden die in Folge der Verdunstung inhaltsärmer gewordenen Zellen von dorther Wasser einsaugen, von wo sie es am leichtesten bekommen können, d. i. von den benachbarten Gefässen, während andererseits diese ihren Verlust aus tiefer gelegenen Zellen decken, d. i. aus Zellen, welche von der äusseren Wasserquelle weniger weit entfernt sind. Bei transpirirenden Pflanzen mit saftführenden Gefässen wird also die Tension der Luft, d. i. die Druckgrösse in den saftleitenden Zellen verschiedener Stammhöhe nicht sehr verschieden sein, da das Wasser bei seiner Wanderung von der Wurzel bis zu den Zweigspitzen, ohne dass besonders grosse Widerstände zu überwinden wären, auf weite Strecken in den Gefässen gehoben werden kann. Der Umstand, dass die Wasserfäden in den Gefässen, wenn auch in ziemlich weiten Abständen, durch Luftbläschen unterbrochen sind, ist selbstverständlich nicht nur kein Hinderniss, sondern vielmehr eine wesentliche Bedingung für die saftleitende Function der Gefässe.

Bei Pflanzen, deren Gefässe, nachdem sie ihres ursprünglichen flüssigen Inhaltes beraubt wurden, sich nicht mehr mit Saft, sondern, nachdem sie etwas älter geworden sind, mit Luft von gewöhnlicher Tension füllen, kann der Ausgleich des durch die Transpiration gestörten relativen Gleichgewichtszustandes zwischen dem Drucke des Inhaltes der übereinander gelagerten Zellen nur durch Filtration des Saftes von Zelle zu Zelle stattfinden, woraus folgt, dass die Luft besonders in den höher gelegenen saftleitenden Zellen dieser Gewächse eine sehr geringe Tension besitzen muss. Es ist nun in hohem Grade räthselhaft, warum, nachdem sich die Gefässluft mit der äusseren Atmosphäre in's Gleichgewicht gesetzt hat, dies nicht endlich auch bei der Luft in den Zellen geschieht. In Anbetracht der Thatsache, dass durch Korkzellen die Luft nur sehr langsam diffundirt, halte ich es für mindestens sehr wahrscheinlich, dass der Uebertritt von Luft aus den Tracheen in die benachbarten saftleitenden Zellen durch die Auskleidung der Gefässe mit Thyllen oder einer gummiartigen Substanz verhindert wird. Falls sich diese Annahme bestätigen sollte, so wäre nicht nur obiges Räthsel, sondern gleichzeitig auch die schon seit Langem drängende Frage nach der physiologischen Function der Thyllen und der gummiartigen Secrete gelöst.

Weidenpflanzen, welche aus Stecklingen gezogen wurden, vertrocknen von ihrem oberen Ende aus so weit, als sämmtliche Gefässe bereits mit Thyllen erfüllt sind. Bei Pflanzen mit wasserfreien Gefässen geht jedoch mit der Thyllenbildung (Robinia) oder der Abscheidung von Gummi in die Gefässe das Saftleitungsvermögen des betreffenden Holzes nicht verloren; dies geschieht erst nach dem Uebergange des Splintes in eigentliches Kernholz,

dessen Zellen mit Luft von gewöhnlicher Tension erfüllt sind. Das Alter, in welchem die Kernholzbildung beginnt, ist bei verschiedenen Pflanzenarten sehr verschieden und theilweise auch von individuellen und standörtlichen Verhältnissen bedingt. Wenn der grösste Theil des Splintes bereits in Kernholz übergegangen ist und durch ersteren der Krone nicht mehr die nothwendige Wassermenge zugeführt werden kann, so vertrocknen die Aeste theilweise, die Holzneubildung vermindert sich demzufolge continuirlich und der Baum stirbt eines natürlichen Todes. Bei der Birke, dem Prototyp eines Baumes mit saftführenden Gefässen, bleibt das alte Holz wasserreich u. geht endlich in Fäulniss über.

Wir haben oben hervorgehoben, dass unter Wasser getauchte Weidenzweige in vollem Tageslichte sich bewurzeln und (besonders aus ihren oberen Knospen kleinblätterige Triebe entwickeln und dass die Gefässe von ihren Enden aus sich allmälig mit Thyllen erfüllen. Bezüglich der Function der saftführenden Gefässe scheint mir nun Folgendes nicht ohne Interesse zu sein. Zweige, welche zeitig im Frühjahre (vor der Blattentfaltung) abgeschnitten u. unter Wasser getaucht werden, wachsen nicht in die Dicke; Zweige hingegen. welche schon vor Beginn des Versuches neues Holz gebildet hatten, fahren in der Regel auch unter den neuen Verhältnissen fort, sich weiter zu verdicken, das neugebildete, oft aus mehr als 20 Zelllagen bestehende Holz ist aber gefässlos. Es bedarf diese Thatsache als ein merkwürdiges Beispiel von Transformation unter geänderten Verhältnissen wohl keines weiteren Commentars.

Die in vorliegender Abhandlung beschriebenen Versuchsresultate und die daraus gezogenen Schlüsse möchte ich in folgenden Sätzen recapituliren:

1. Die in der neueren Pflanzenphysiologie widerspruchslos als Fundamentalsatz vorgetragene Lehre, dass die vegetabilischen Gefässe im normalen Zustande nur Luft führen und somit wahre Tracheen seien, ist unrichtig.

2. Der ursprüngliche (flüssige) Inhalt der cambialen Gefässe wird von den saftleitenden Zellen bei den meisten Pflanzen theisweise, bei anderen vollständig aufgesaugt, ohne dass dafür ein entsprechendes Luftvolumen abgeschieden würde. Dadurch werden die durch v. Höhnel's Versuche bekannt gewordenen Erscheinungen bedingt, welche sich zeigen, wenn im Wachsthum begriffene Zweige unter Quecksilber abgeschnitten werden.

3. Nachdem die Gefässe älter geworden sind, füllen sie sich von den benachbarten Zellen aus entweder (mehr oder weniger vollständig) wieder mit Saft oder (irgend woher) mit Luft von gewöhnlicher Tension. Letzteres geschieht bei jenen Pflanzen, deren jugendliche Gefässe ihres flüssigen Inhaltes ganz beraubt werden. — Zweige mit safterfüllten Gefässen sind für Wasser sehr leicht und bei grösserer Länge für comprimirte Luft nur theilweise oder gar nicht permeabel.

4. In Gefässe, deren gasförmiger oder flüssiger Inhalt unter dem gewöhnlichen Atmosphärendrucke steht, werden von den benachbarten Zellen durch die Poren entweder Gummi- oder Protoplasmatropfen, von denen letztere sich mit Cellulosewänden bekleiden und zu den sogenannten Thyllen entwickeln, abgeschieden. Thyllen- oder gummihaltige Gefässe finden sich daher ausser im Splinte der sub 3 bezeichneten Pflanzen stets im Kernholze. in den Aststumpfen und bei Stecklingen nicht nur in den oberen, sondern auch in den unteren, in Wasser tauchenden Enden.

5. Werden die Wurzeln von Weidenpflanzen, welche aus in Wasser gestellten Zweigen gezogen wurden, in feuchte Tücher eingeschlagen, so verschrumpfen sie schon zu einer Zeit, wo die Blätter noch keine Spur von

Wassermangel zeigen, zum Beweise, dass bei transpirirenden Pflanzen der genannten Art die endosmotische Wirkung der wasseraufsaugenden Wurzelzellen jedenfalls nicht von Belang ist.

6. Wird bei Weidenpflanzen mit schon ausgewachsenen Blättern die Wasserzufuhr in der sub 5 angegebenen Weise sistirt, so bleiben die Blätter so lange frisch, als die Gefässe noch theilweise mit Saft erfüllt sind. Werden, nachdem sich die eine oder andere Blattspitze zu schwärzen beginnt, die Pflanzen wieder in Wasser gestellt, so werden sie im Laufe von 1—2 Tagen wohl schwerer, ohne jedoch ihr ursprüngliches Gewicht wieder zu erreichen. Die schliessliche Gewichtsdifferenz wächst mit der Grösse der Gewichtsabnahme während der Sistirung der Wasserzufuhr.

7. Bei Weidenpflanzen mit safterfüllten Gefässen erfolgt die Wiederaufnahme durch die Blätter erst dann, nachdem die Gefässe grösstentheils mit Luft erfüllt sind.

8. Blätter von Weidenpflanzen, bei denen die Wasseraufnahme durch andere Blätter besorgt wird, transpiriren, nachdem das vorhandene Reservewasser verbraucht ist, unter gleichen Verhältnissen viel weniger stark, als wenn die Wasseraufnahme durch die Wurzeln geschieht. Diese Verminderung des Transpirationsvermögens ist zunächst durch dieselben Ursachen bedingt, wie die gleiche Erscheinung bei Pflanzen im wasserarmen Boden und hat in beiden Fällen zweifellos darin ihren Grund, dass bei mangelhaftem Wiederersatze des durch Verdunstung verlorenen Zellinhaltes den Zellwänden Wasser entzogen wird.

9. Im Sommer abgeschnittene Weidenzweige vergrössern ihr Gewicht bedeutend, wenn sie unverzüglich in Wasser gestellt werden. Werden die Zweige nach dem Abschneiden jedoch kürzere oder längere Zeit in trockener oder feuchter Luft aufbewahrt, so nehmen dieselben nur so viel Wasser auf, als sie durch Verdunstung verlieren. Die Ursache dieser Verschiedenheit liegt darin, dass von den saftleitenden Zellen nur so lange mehr Wasser, als sie gleichzeitig abgeben, aufgesaugt wird, wenn die Zufuhr desselben unter einem grösseren Drucke geschieht, als dies vordem der Fall war. Die Gefässe von Zweigen, welche längere Zeit in Luft aufbewahrt wurden, füllen sich jedoch an ihren offenen Enden theilweise mit Luft und werden demzufolge für Wasser weniger leicht permeabel. — Werden solche Zweige kurze Zeit unter Quecksilberdruck mit Wasser injicirt (bis dieses auf der entgegengesetzten Schnittfläche erscheint), oder an dem Ende, mit welchem sie in Wasser getaucht werden sollen, in geeigneter Weise verkürzt, so verhalten sie sich wieder wie frische Stecklinge. Bei diesen ist die Sistirung der Gewichtszunahme durch Bildung von Thyllen in den unteren Gefässenden bedingt. — Dass besonders bei halbtrockenen Zweigen, deren Gefässe in Folge der Lufterfüllung ihren Enden für Wasser nur schwer permeabel geworden sind, die Knospenentwickelung schneller erfolgt, wenn dieselben, bevor sie in Wasser gestellt werden, auch nur kurze Zeit mit Wasser injicirt wurden, ist nach dem Gesagten selbstverständlich.

10. Werden frische Zweige in heissem Wasserdampfe getödtet, so saugen sie in Folge dauernd leichter Permeabilität der Gefässe viel mehr Wasser auf als frische lebende Stecklinge. Die Zellluft wird endlich völlig vom Wasser absorbirt und durch dieses ersetzt.

11. Wie gebrühte verhalten sich im Allgemeinen auch thyllenfreie lufttrockene Stecklinge, die Gewichtszunahme erfolgt aber bei diesen viel langsamer und auch die Ursache der Wasseraufsaugung ist zum Theil eine wesentlich andere. Bei trockenem Holze wird das zuerst aufgenommene Wasser zwischen die festen Moleküle der Zellwand eingelagert und dadurch eine mit

bedeutender Kraft erfolgende Quellung bedingt. Mit dieser wächst auch die Grösse der Zelllumina und es muss demzufolge in letztere Wasser eingesaugt werden. Die von den Zellen eingeschlossene Luft erfährt sodann dasselbe Schicksal wie bei gebrühten oder frischen Zweigen, so lange die Wasserzufuhr ungehindert fortdauert. Die grosse Impermeabilität lufttrockener Zweige für Wasser ist dadurch bedingt, dass in Folge der Quellung die Gefässe comprimirt werden. Nachdem sich die Zweige mit Wasser vollgesaugt haben, sind sie (für dieses) wieder sehr gut permeabel.

12. Lufttrockene Zweige mit thyllenerfüllten Gefässen saugen nur sehr wenig Wasser auf. Wurden dieselben durch anhaltendes Kochen mit Wasser injicirt, so vertrocknen sie bis zu einer geringen Entfernung vom Wasserspiegel.

13. Weidenpflanzen, welche aus 50 cm langen Stecklingen gezogen wurden, vertrockneten nach 5—6 monatl. Cultur sehr häufig vom oberen Ende aus, und insoweit dies geschah, sind alle Gefässe thyllenhaltig. Es spielen also die saftführenden Gefässe nicht nur bei der Wasserbewegung in todten und lebenden Stecklingen, sondern auch in bewurzelten Pflanzen eine hervorragende Rolle. Bei einem von zwei Luftblasen begrenzten (und dadurch in seiner Lage fixirten) Wasserfaden eines Gefässes erfolgt die Strömung von und zu den saftleitenden Zellen an beiden Enden in entgegengesetzten Richtungen.

14. Die Ursachen, durch welche es bedingt ist, dass in die früher safterfüllten Hohlräume, nachdem sich der Druck in denselben, und zwar oft sehr bedeutend, vermindert hat, nicht ein entsprechendes Luftvolum abgeschieden wird, sind bisher völlig räthselhaft. Bei Pflanzen, deren (ihres ursprünglichen Inhaltes völlig beraubten) Gefässe sich in folgendem Winter mit Luft von gewöhnlicher Tension füllen, wird ein Gleiches bei den saftleitenden Zellen deshalb nicht geschehen, weil dieselben nach dem Blattfalle aus ihren unteren Nachbarn Wasser einsaugen konnten. Wenn sich aber im nächsten Frühjahre nach erfolgter Belaubung, d. i. bei gesteigerter Transpiration, der Druck in den saftleitenden Zellen wieder verringert, bekleiden sich gleichzeitig auch die inneren Wände der lufterfüllten Gefässe mit Thyllen oder einer gummiartigen Substanz. Es ist nun sehr wahrscheinlich, dass durch letzteren Umstand der Uebertritt von Luft aus den Tracheen in die saftleitenden Zellen in hohem Grade erschwert wird. Füllen sich aber die saftleitenden Zellen endlich doch mit Luft von gewöhnlicher Tension, so verwandelt sich der Splint in Kernholz. — 15. Grün berindete Weidenzweige, welche nach erfolgter Belaubung abgeschnitten und ganz unter Wasser dem vollen Tageslichte ausgesetzt werden, haben nicht nur die Fähigkeit, sich zu bewurzeln und aus ihren Knospen (kleinblätterige) Triebe zu entwickeln, sondern es fahren dieselben auch fort, in die Dicke zu wachsen; das neugebildete Holz ist aber gefässlos. (Botan. Ztg. 1879. Sep.-Abdr. 1—16; vom Vf. mitgetheilt.)

Inhalt: Baeyer, Ad., u. O. R. Jackson, Synthese der Homologen des Hydrocarbostyrils u. des Chinolins 150; Synthese des Methylketols, eines Isomeren d. Skatols 150. — Beile, A. M., Zuckergehalt d. Blutes 151. — Belohoubek, A., Ueber den böhm. Thee 152. — Boehm, J., Function d. vegetab. Gefässe (Schluss) 153. — Bokay, A., Chemie der Sputa 152. — Cailletet, L., Compression v. Gasgemengen 145. — Crova, A., Spektrosk. Messung hoher Temperat. 145. — Disqué, L., Hydrobilirubin 151. — Farley, Th., Lösungsvermögen des Glycerins 152. — Fischer, F., Ausnutzung d. Nahrungsm. 151. — Fleck, H., Const. Natronflammen f. Polarisationsversuche 146. — Foster, W., Verunrein. der Luft durch arsen. Dämpfe v. Arsenfarbst. 152. — Goës, B., Diphenyldiimidonaphtol 148. — Greene, W. H., Darst. der Jod- u. Bromderiv. d. Benzols 147; Neue Synthese d. Saligenins 149. — Hesse, O. Amidomethylenbrenzkatechine 148. — Husemann, Th., Chloral u. die Krampfgifte 151. — Jungfleisch, Chinaalkaloide 150. — Kappeler, C., Zur Kenntn. der gemischten Azoverbind. 147. — Kossel, A., Ueber d. Peptone u. ihr Verhältn. zu d. Eiweisskörp. 151. — Kraut, K., Belladonnin 150. — Landolph, Fr., Anetholderiv. 149. — Lewin, L., Verhalt. der Xanthogens. u. der xanthogens. Alkal. im thier. Organism. 151. — Liebmann, Ad., Synthese von Cumol 147. — Mazzara, G., Phenyldiazobenzol 148; Tolylphenol 148. — Möller, J., Linaloë-Holz 152. — Munk, J., Physiol. Bedeut. u. das Verhalt. des Glycerins im thier. Organism. 151. — Paternò u. F. Canzoneri, Alkoholderiv. des natürl. u. synthet. Thymols 148. — Paternò, E., u. P. Spica, Cymol aus Cuminalkohol 148. — Pauli, T., Uebergang der Salicyls. in die Milch der Wöchnerinnen 152. — Planchon, G., Stammpflanzen des Curare 152; Structur d. Holzes u. der Rinde der Strychnos-Arten 152. — Post, J., u. E. Hartung, Producte der Sulfurirung isomerer Nitramido- u. Diamidobenzole 147. — Riedel, C., Constit. des Nitrosodimethylmetatoluidins 149. — Seculic, M., Quelle der elektricitätserregenden Kraft 146. — Sie, G. Dal, Insectenpulver 152. — Sommaruga, E. v., Verh. des Phenanthrenchinons geg. Ammoniak 149. — Sommerkorn, H., Neue Methode, das spec. Gew. von Flüssigk. zu bestimm. 146. — Spica, P., Cumolsulfos. u. ein neues Cumophenol 147. — Staats, G., Abkömml. des Ortho- u. Para-Toluidins 149. — Stebbins, J. H., Ueb. einige Azokörp. 147. — Tausch, H., Morphinchlorhydrat 150.

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

No. 11. **Chemisches Central-Blatt.** 17. März 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

APR 9 188

HARVARD COLLEGE LIBRARY

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

H. Schröder, Ueber die *Uebereinstimmung der Sauerstoffstere 5,4 mit der Chlor-Brom- und Jodstere.* Nachdem Vf. an einer Reihe von Beispielen den Begriff des Volummaasses oder der Stere, und die Thatsache erläutert hatte, dass sich die Elemente im festen Zustande, ebenso wie in Gasform, nur nach ganzen Volumen verbinden, d. h. nach Volumen, welche im Verhältnisse einfacher ganzer rationaler Zahlen stehen, erinnert derselbe daran, dass er die Chlor-, Brom- und Jodstere = 5,4 vor mehr als einem Jahre in Liebig's Ann., und ebenso die Sauerstoffstere = 5,4 in Wiedemann's Ann. gründlich motivirt habe. Er glaubt darauf hinweisen zu sollen, von welchem Interesse es ist, dass die Volumen im festen Zustande ebenso, wie das Verhalten der Dämpfe von Chlor, Brom und Jod in hohen Temperaturen, wie es aus den Beobachtungen der Herren Meyer in Zürich hervorgeht, darauf hindeuten, dass Chlor, Brom und Jod wahrscheinlich sauerstoffhaltige Körper sind. (Tagebl. der Naturf.-Vers. zu Baden-Baden 1879. 191.)

Julius Thomsen, Ueber die *Bildungswärme des Kupferchlorürs.* Verf. hält an der von ihm früher hierfür gefundenen Zahl, 59625 cal, gegenüber dem abweichenden Resultate Berthelot's (S. 51) fest. (Ber. Chem. Ges. **13**. 138—39. 9. Febr. [Jan.] Kopenhagen.)

Julius Thomsen, Ueber die *Bildungswärme des Cyans.* Verf. erinnert unter Bezugnahme auf die betreffende Arbeit Berthelot's (**79**. 418), dass er schon im Jahre 1854 die Wärmeabsorption bei der Bildung des Cyans aus seinen Bestandtheilen besprochen hat. Er sagt (Pogg. Ann. **92**. 55): „Ebenso wird durch Zersetzung des Cyans eine bedeutende Wärmemenge entwickelt, nach Dulong 4900 cal. Die Abneigung des Kohlenstoffes gegen den Stickstoff ist demnach sehr gross und die Verbindung direct nicht darstellbar." Auf die heutigen Atomgewichte bezogen, beträgt die Absorption 39200 cal. (Ber. Chem. Ges. **13**. 152. 9. Febr. [Jan.] Kopenhagen.)

3. Anorganische Chemie.

Hans Jahn, Ueber die *Einwirkung von Phosphoniumjodid auf Schwefelkohlenstoff.* Es wurde gefunden, dass, wenn man Phosphoniumjodid u. Schwefelkohlenstoff im zugeschmolzenen Rohre auf 120° bis 140°C. erhitzt, der letztere durch den bei der Zersetzung des Phosphoniumjodides frei werdenden Wasserstoff zu Grubengas und Schwefelwasserstoff reducirt wird nach der Gleichung

$$CS_2 + H_8 = CH_4 + 2H_2S.$$

Gleichzeitig entsteht ein in rothen Nadeln krystallisirender Körper, wahrscheinlich eine Molecularverbindung von Schwefelkohlenstoff und Phosphorjodid, der beim Behandeln mit Wasser sich in einen amorphen weissen, leicht zersetzlichen Körper verwandelt, dem auf Grund der ausgeführten Analysen die Formel $C_5S_7P_6H_6O_{12}$ zugeschrieben wurde. Bei Einwirkung von Wasser auf reines Phosphordijodid in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff entsteht diese Verbindung nicht. Man kann sich ihre Entstehung aus der eben erwähnten Molecularverbindung von Phosphordijodid u. Schwefelkohlenstoff durch folgende Gleichung versinnlichen:

$$5CS_2 + 6PJ_2 + 12H_2O = C_5S_7P_6H_6O_{12} + 12HJ + 3H_2S.$$

Beim Kochen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre zerfällt diese Verbindung in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, phosphorige Säure und amorphen Phosphor, etwa nach der Gleichung

$$C_5S_7P_6H_6O_{12} + 6H_2O = 5CO_2 + 7H_2S + 4HPO_2 + 2P.$$

Da sich bei den beschriebenen Verbindungen das Atomverhältniss zwischen Phosphor und Jod, bezüglich Sauerstoff, wie 1:2 ergab, so dürfte die Annahme gerechtfertigt erscheinen, dass bei der oben erwähnten Temperatur (120—140° C.) die Zersetzung des Phosphoniumjodides nach folgender Gleichung vor sich geht:

$$2H_4PJ = PJ_2 + H_3P + H_5.$$

(Wien. Anz. 1879. 293—94. [18.*] Dec. 1879. Ausführlicher: Ber. Chem. Ges. **13**. 127—35. Wien, Ludwig's Labor.)

R. Böttger, Ueber *Bildung von Wasserstoffsuperoxyd.* Rectificirtes *Terpentinöl* wird, wenn man es mit Kaliumpermanganatlösung behandelt, stark mit H_2O_2 beladen. Durch Versetzen mit dem gleichen Volumen Alkohol erhält man ein Gemisch, welches stark bleichend wirkt, aber nie eine Spur Ozon enthält.

v. Babo bestätigt dies. Beinahe überall, wo eine rasche Oxydation stattfindet, z. B. bei Collodium, bildet sich nicht Ozon, sondern Wasserstoff-Hyperoxyd oder ein anderes, z. B. (Aethyl-)Hyperoxyd, wie sich durch Behandeln mit $FeSO_4$ und KJ zeigt. Ferner hält er es für durchaus falsch, von *freiem Ozon im Blute* zu sprechen, da es nie bei oxydirbaren Substanzen sich finde; hier werde wohl Wasserstoffhyperoxyd vorhanden sein. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Baden-Baden 1879. 193.)

Dellfs, Ueber das *Verhalten des Schwefelwasserstoffes gegen die Salze schwerer Metalle.* Es dürfte wohl als ein Uebelstand zu bezeichnen sein, dass die Chemie bei der Eintheilung der Metalle auf eine Eigenschaft, die spec. Schwere, Gewicht legt, welche für den chemischen Process ziemlich gleichgültig ist und überdies wegen ihres relativen Charakters als Eintheilungsprincip ungeeignet erscheint. Da indessen der Name einmal eingebürgert ist, so mag man denselben immerhin beibehalten, wenn man nur als Eintheilungsprincip eine Eigenschaft wählt, welche nichts Relatives einschliesst und eine leicht erkennbare Grenze zwischen den beiden allgemein angenommenen Abtheilungen der Metalle zieht. Als solche dürfte sich das Verhalten der Metalloxyde gegen den Wasserstoff empfehlen, indem diejenigen als schwere Metalle zu bezeichnen wären, deren Oxyde durch Wasserstoff reducirbar sind. Man trifft freilich bei dieser Grenzbestimmung, ähnlich wie bei der Classification anderer Zweige der Naturwissenschaft auf Glieder, welche den Uebergang zweier aneinander stossender Gruppen vermitteln, und diese Vermittelung würde hier das Mangan übernehmen, das zwar nicht durch Wasserstoff reducirbar ist, aber wegen seiner sonstigen Eigenschaften nicht wohl von den schweren Metallen getrennt werden kann. Das Chrom dagegen, das fast allgemein zu den schweren Metallen gerechnet wird, dürfte seinen Platz passender neben dem Aluminium finden, und das Uran, das zwar in manchen Beziehungen eine isolirte Stellung im Systeme einnimmt, nicht von der Abtheilung der leichten Metalle zu trennen sein.

Hiernach würde also für alle schweren Metalle, mit Ausnahme des Mangans, die Gleichung MO + H = HO + M Gültigkeit haben. Substituirt man daher für den Wasserstoff den Schwefelwasserstoff, so muss bei allen schweren Metallen, und hier ist das Mangan einbegriffen, doppelte Wahlverwandtschaft gemäss der Gleichung MO + HS = HO + MS eintreten. Es ist also in allen Fällen die Summe der beiden Verwandtschaften: des Sauerstoffes zum Wasserstoffe, und des Schwefels zum Metalle, grösser, als die Summe der beiden Verwandtschaften: des Sauerstoffes zum Metalle, und des Schwefels zum Wasserstoffe. Der Kürze halber wollen wir die beiden erstgenannten Verwandtschaften die activen, die beiden anderen dagegen die passiven nennen.

Wird anstatt des isolirten Metalloxydes ein Metallsalz der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes ausgesetzt, so tritt zu den beiden schon vorhandenen passiven Verwandtschaften noch eine dritte, die Verwandtschaft der Säure zu der Basis, hinzu, und es wird daher nur dann eine Bildung von Wasser und Schwefelmetall unter gleichzeitiger Abscheidung der Säure eintreten können, wenn der Ueberschuss der beiden activen Verwandtschaften über die beiden ersten passiven Verwandtschaften auch noch diese dritte passive zu überwinden vermag. Der Erfolg hängt also von der Grösse dieser dritten passiven Verwandtschaft ab, an welcher Säure und Basis gleichen Antheil haben. Würde man aber nur solche Metallsalze der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes aussetzen, welche eine und dieselbe Säure enthalten, so würden die Differenzen in der Grösse der dritten passiven Verwandtschaft nur von der Basis — und unter der weiteren Voraussetzung, dass die in dieser Beziehung miteinander zu vergleichenden Basen alle nach der gleichen Formel MO zusammengesetzt sind, nur von der Elektropositivität des in der Basis enthaltenen Metalles abhängen. Bekanntlich widerstehen nur die eine stärkere Mineralsäure, z. B. Salpetersäure, enthaltenden Salze des Zinks, Cobalts, Nickels, Eisens und Mangans der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes, und es müssen daher die genannten Metalle elektropositiver sein, als die übrigen basenbildenden schweren Metalle, deren dieselbe Säure enthaltenden Salze durch Schwefel-

wasserstoff gefällt werden, d. h. Palladium, Silber, Quecksilber, Kupfer, Blei u. Cadmium. Nach den entwickelten Grundsätzen lässt sich a priori voraussehen, dass die Grenze zwischen den durch Schwefelwasserstoff fällbaren und nicht fällbaren Metallsalzen verrückt werden muss, wenn für die oben vorausgesetzten stärkeren Mineralsäuren schwächere organische Säuren substituirt werden, weil dann die Grösse der dritten passiven Verwandtschaft abnimmt. Ist die substituirte Säure Essigsäure, so werden mit alleiniger Ausnahme des Mangans die sämmtlichen Metallsalze, welche bei Gegenwart einer stärkeren Mineralsäure der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes widerstehen, ebenfalls, und zwar vollständig gefällt, und zwar das Zinksalz am leichtesten, das Cobalt-, Nickel- und Eisensalz erst bei längerer Einwirkung des genannten Reagens. Die Angabe, dass letztgenannte Salze nur dann gefällt würden, wenn keine freie Essigsäure vorhanden sei, steht mit sich selbst im Widerspruche, da ja bei der Anwendung von Neutralsalzen sogleich, wenn die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes beginnt, Essigsäure frei wird und im weiteren Verlaufe fortwährend an Menge zunimmt.

Würde bei den in Rede stehenden Versuchen die Essigsäure durch eine andere von wesentlich verschiedener Acidität ersetzt, so lässt sich ebenfalls voraussehen, dass abermals eine Verrückung der Grenze zwischen den durch Schwefelwasserstoff fällbaren und nicht fällbaren Metallsalzen eintreten müsste. Bei den homologen Reihen der organischen Chemie zeigt sich nun unverkennbar das Gesetz, dass der gemeinschaftliche Charakter derselben in den einzelnen Gliedern um so deutlicher ausgesprochen ist, je niedriger dieselben zusammengesetzt sind. Hiernach muss die Ameisensäure die Essigsäure übertreffen. Dies bestätigt sich in dem Verhalten der ameisensauren Salze gegen den Schwefelwasserstoff, denn die ameisensauren Salze des Cobalts, Nickels, Eisens und Mangans widerstehen der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes, und nur die Zinksalze werden gefällt.

Nach den vorstehenden Auseinandersetzungen lag der Gedanke nahe, zu versuchen, ob nicht das Manganoxydul in Verbindung mit den nach der Essigsäure folgenden Gliedern derselben homologen Reihe ein ebenfalls durch Schwefelwasserstoff fällbares Salz liefern würde. Allein die mit propionsaurem, buttersaurem u. valeriansaurem Manganoxydul angestellten Versuche gaben ein negatives Resultat. Die benutzte Propionsäure war aus Propionitril, die Valeriansäure aus Amylalkohol dargestellt, und die Buttersäure war durch Gährung gewonnen. Andere organisch-sauere Manganoxydulsalze hat Verf. bisher nicht untersucht.

Bei dem Verhalten der Metallsalze gegen Schwefelwasserstoff verdient der Umstand besonders hervorgehoben zu werden, dass bei der Einwirkung dieses Reagens auf ein Gemenge von mehreren Metallsalzen niemals eine gleichzeitige Umwandlung mehrerer Metalle in die entsprechenden Sulfide stattfindet, sondern dass die Fällung immer so erfolgt, dass ein Metall erst vollständig abgeschieden wird, ehe die Abscheidung des anderen beginnt. Wenn Berthollet's Lehre von dem Einflusse der „chemischen Masse" bei den Verbindungen der Stoffe noch einer Widerlegung bedürfte, so wäre in dieser Beziehung das hervorgehobene Verhalten des Schwefelwasserstoffes ein starkes Gegenargument, weil hier Cohäsion und Elasticität bei den in Rede stehenden Wechselwirkungen überall denselben Einfluss ausüben müssen. Aber dieses Verhalten bietet noch ein anderes theoretisches Interesse dar. Sucht man den Grund, aus welchem die Metalle (bei ihrem Verbundensein mit gleichen Sauerstoff-Aequivalenten) Basen von verschiedener Stärke bilden, in dem verschiedenen Grade ihrer Elektropositivität, so dass beide Eigenschaften miteinander parallel laufen, so lässt sich das Verhalten der Metallsalze gegen Schwefelwasserstoff zur Aufstellung einer chemischen Spannungsreihe benutzen, welche indessen mit der physikalischen nicht immer übereinstimmen kann, weil bei der Aufstellung der letzteren die elektromotorische Einwirkung der Flüssigkeiten, welche dem Gesetze der Spannungsreihe nicht unterworfen sind, nicht ausgeschlossen werden kann. Ausserdem gewährt das in Rede stehende Verhalten des Schwefelwasserstoffes Vortheile für die praktische Chemie, deren ausführliche Erörterung hier zu weit führen würde. Möge daher folgendes Beispiel genügen. Jedermann kennt die umständlichen Operationen, welche erforderlich sind, um Cobalt u. Nickel vollständig rein darzustellen. Lässt man Schwefelwasserstoff auf die essigsauren Salze beider Metalle einwirken, so wird zuerst das Cobalt vollständig gefällt. Versetzt man daher die salpetersauren Salze dieser Metalle mit einer zur vollständigen Umsetzung unzureichenden Menge von essigsaurem Natron und lässt darauf den Schwefelwasserstoff einwirken, so bleibt, je nach dem Mengenverhältnisse beider Metalle, entweder cobaltfreies Nickel in Lösung, oder der Niederschlag besteht aus nickelfreiem Schwefelcobalt. Hat man mit Mineralien zu thun, so kennt man gewöhnlich, wenigstens ungefähr, die relativen Mengen der darin enthaltenen Metalle, und kann angenähert die Menge des essigsauren Natrons berechnen, welche erforderlich ist, um je nach der Absicht entweder reines Cobalt oder reines Nickel zu gewinnen. Da, wie oben angeführt wurde, das Cobalt gefällt wird, so muss dieses weniger elektropositiv sein, als Nickel. Auf ähnliche Weise wie bei diesen beiden Metallen ist auch bei den übrigen basenbildenden Metallen zu verfahren, wenn deren elektrische Stellung in der Spannungsreihe festgestellt werden soll. Bei denjenigen

Metallen, welche schon ohne Zusatz von essigsaurem Natron durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, ist so lange eine fractionirte Fällung vorzunehmen, bis in der abfiltrirten Lösung nur noch eines der beiden angewandten Metalle enthalten ist; nur beim Cadmium ist dies nicht erforderlich, da dieses elektropositiver ist als Palladium, Silber, Quecksilber, Kupfer und Blei, und daher von allen zuletzt gefällt wird. Der bei der Fällung des Cadmiums eintretende Farbenwechsel ist bei Combination dieses Metalles mit einem der übrigen dieser Abtheilung leicht zu erkennen, nur bei Combination mit Blei, welches dem Cadmium am nächsten steht, ist dies weniger der Fall, und daher diese Combination zu vermeiden, wenn das Cadmium zu Demonstration des Satzes, dass der Schwefelwasserstoff bei seiner Einwirkung auf ein Gemenge von Metallsalzen niemals zwei oder mehrere Metalle gleichzeitig fällt, dienen soll. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. in Baden-Baden 1879. 185—86.)

M. Delafontaine, Bemerkungen über *die neuen im Gadolinit und Samarskit aufgefundenen Elemente.* Seit der Veröffentlichung der Arbeiten über das Terbium von Marignac und dem Vf. im März 1878 sind nicht weniger als zehn neue Erden angekündigt worden: Mosandrin, Philippin, Ytterbin, Decipin, Scandin, Holmin, Thulin, Samarin und zwei anderen ohne Namen. Wie zu erwarten war, ist eine so aussergewöhnliche Vermehrung von Körpern, die schwer zu trennen und zu charakterisiren sind, nicht unbezweifelt geblieben. Der Verf. hat bei seinen Untersuchungen über den Gadolinit und den Samarskit immer einen grösseren Werth auf die Atomgewichte gelegt. Sobald das Aequivalent einer Base höher als das der übrigen Glieder der Gruppe gefunden wurde (z. B. Decipin u. Ytterbin), hat er die Existenz dieser Base für erwiesen erachtet. Wenn aber das Aequivalent in der Mitte zwischen zwei anderen stand (Philippin verglichen mit Yttererde und Terbin), so wurden die Versuche so lange fortgesetzt, bis man sich davon überzeugt hatte, dass der betr. Körper kein blosses Gemenge jener beiden war. In einem solchen Falle war die Beobachtung der physikalischen Eigenschaften von Werth. Aus diesem Grunde hält Vf. die Existenz des *Ytterbiums, Decipiums und Philippiums* für erwiesen.

Ueber das *Scandium* kann Vf. nichts aussagen, da er es nicht kennt.

Was das *Mosandrium* betrifft, so hält er an seiner Meinung fest, dass es aus der Reihe der Elemente gestrichen werden müsse.

Ueber das *Samarium* hat Lecoq de Boisbaudran im Aug. 1879 eine Note veröffentlicht und früher (Febr.) bereits eine andere über eine neue Erde aus dem Samarskit. Die Eigenschaften, welche er von der letzteren mittheilt, scheinen sich von denen des Decipiums oder eines Gemenges desselben mit Terbin nicht wesentlich zu unterscheiden. Das Samarium ist nur durch Absorptionslinien charakterisirt, welche, wie es scheint, einen Theil des Decipiumspectrums bilden. Vf. hat keinen Grund anzunehmen, dass letzteres keine homogene Substanz sei: seine Absorptionsstreifen nehmen bei allen Behandlungen, denen die Erde unterworfen wurde, als Ganzes ab und zu. Deshalb muss die Existenz des Samariums noch als zweifelhaft angesehen werden.

Marignac und Soret haben gezeigt, dass das Erbin ein Gemenge mehrerer Körper ist. Unter Mithülfe von Thalén hat Cleve die Resultate Beider bestätigt. Gleichwohl geht Letzterer noch weiter als jene, indem er zwei Metalle schon mit Namen belegt, die er als die Ursachen gewisser spectroskopischer Differenzen vermuthet. Für ihn charakterisirte die von Soret entdeckte ultrarothe Linie das *Thulium*, und die rothe und grüne Linie (λ = 640 und 536) das *Holmium*. (Soret fügt hier mit Recht die Indiglinie λ = 452 hinzu); von beiden Erden wurde keine im Zustande annähernder Reinheit gewonnen. Der Samarskit enthält sehr wenig des alten Erbins; das Spectrum desselben ist mit den Lösungen, die man erhält, sehr schwach, und besonders sind die grünen und rothen Absorptionsbanden (λ = 523 und 488) sehr schwach, dagegen die im Indig (λ = 462) besser. Nach Elimination des Didyms, Decipiums und Terbiums unterwarf Vf. das Formiat dieser Erden der fractionirten Krystallisation: die ersten Producte gaben 49—47 p. c. der Base: sie wurden vereinigt und mehrmals umkrystallisirt, wodurch man ein an Terbium, und in den Mutterlaugen ein an Yttrium reicheres Product erhielt. Der Rest, geglüht und in das Nitrat verwandelt, zeigte die Indigobande 452 sehr stark, die andere schwächer. Dies Nitrat, gelöst oder krystallisirt, war vollkommen farblos, Aeq. = 98. Durch fractionirte Zersetzung, durch Glühen wurde es in sechs Producte (A bis F) getheilt: A-Aeq. = 102, Formiat hell rosa, Absorptionsspectrum zeigt die Linie des ungereinigten Erbins verstärkt. B bis E etwas stärker gefärbt, Nitrat farblos, Spectrum nur die Banden roth 640, grün 536, schmal, und Indig 448—445 breiter; die Linie des reinen Erbins war auf ein Minimum reducirt. Die Erden B bis E lassen sich durch die bekannten Mittel nicht in Terbin und Yttererde spalten. Das Product F endlich giebt ein sehr schwaches Spectrum; seine Färbung und sein Atomgewicht sind schwächer als die der Originalsubstanz. Der Vf. hat mit dem Namen *Philippin* das gelbe vom Terbin verschiedene Oxyd benannt, welches den Hauptheil der besprochenen Erden ausmacht. Seine Eigenschaften sind die der Erde X von Soret und des Holmins von Cleve; der letzte Name wird also zu beseitigen sein. Man könnte annehmen, dass das Philippin ein Gemenge von zwei Oxyden ist, von denen

das eine die Indigbande 448—445 und das andere die Banden 640 und 536 hat; allein Vf. kennt keine Thatsache, welche zu Gunsten dieser Annahme spricht.

Der sogen. Euxenit von Nord-Carolina enthält noch weniger Erden mit Absorptionsspectrum als der Samarskit. Ausser Terbin gewann Vf. daraus eine gelbe Erde mit Aeq. = etwa 90 ohne Absorptionsspectrum, welche kein Gemenge von Terbin und Yttererde zu sein scheint. (C. r. **90**. 221—23. [2.*] Febr.)

Wilhelm Püttbach, Ueber *Molybdänacichloride*. Nach des Vf's. Versuchen sind jetzt sechs Acichloride des Molybdäns mit ziemlicher Sicherheit bekannt, nämlich: *Gesättigte:* I. $MoOCl_4$ grün; II. $Mo_2O_3Cl_6$ violett; III. $Mo_3O_6Cl_8$ roth; IV. MoO_2Cl_2 weissgelb. — *Ungesättigte:* V. $MO_3O^3Cl_7$ rothbraun; VI. $Mo_2O_3Cl_4$ hellbraun. Wie man sieht ist II. das Additionsproduct von I. und IV., und III. das Additionsproduct von II. und IV. oder von I. und 2 IV. II. ist jedoch blos aus I. durch Zersetzung in der Hitze entstanden, und es wird wahrscheinlich auch nicht gelingen, dasselbe direct aus I. und IV. darzustellen, da die beiden oft zusammen auftreten, aber dabei niemals eine Bildung von $Mo_2O_3Cl_6$ wahrnehmen lassen. Es ist zwar die Beobachtung gemacht worden, dass bei der Darstellung des weissgelben Acichlorids beim stärkeren Erhitzen in geringer Menge ein etwas dunkler gefärbtes krystallinisches Product erhalten wird, welches wahrscheinlich von $Mo_2O_3Cl_6$ herrührt; ob dies aber durch einen Additionsprocess von I. und IV. entstanden ist, ist noch nicht bestimmt.

Ferner ist III. = II. + IV. oder III. = I. + 2 IV. Man erhält auch das rothe weder aus dem weissen Acichlorid und dem violetten, noch aus dem weissen und dem grünen, sondern lediglich aus dem violetten beim Erhitzen desselben im Kohlensäurestrome, wobei das violette durch Chlor- und Sauerstoffaustausch in ein sauerstoffreicheres und ein sauerstoffärmeres Acichlorid zerfällt. Die Körper I. II. III, und IV. setzen alle ein sechswerthiges Molybdänatom voraus, da die Summe der Chlor- und Sauerstoffvalenzen zur Anzahl der Molybdänatome im Molekül sich verhält wie 6 : 1. Dagegen sind die beiden Körper V. und VI. ungesättigte Verbindungen. Das Acichlorid $Mo_2O_3Cl_4$ lässt sich von $MoCl_5$ ableiten, indem in 2 $MoCl_5$ äquivalente Mengen Cl durch Sauerstoff ersetzt sind.

$ClMoCl_2Cl_2$	$MoCl_2O$
	$O<$
$ClMoCl_2Cl_2$	$MoCl_2O$
Molybdänpentachlorid	Molybdänacichlorid.

Es verdient noch besonders die Art der Entstehung des violetten, rothen und hellbraunen Oxychlorids hervorgehoben zu werden, indem das violette und braune aus dem grünen und das rothe aus dem violetten erhalten wird.

Es ist eine eigenthümliche Erscheinung, dass bei jeder Reaction die Sauerstoffatome das Bestreben zeigen, sich auf möglichst wenige Molybdänatome so zu vertheilen, dass immer ein sauerstoffreicherer und mithin beständigerer Körper neben einem sauerstoffärmeren aber chlorreicheren leicht flüchtigen Producte gebildet wird.

Stellt man die vier ersten Oxychloride, der Uebersichtlichkeit wegen auf sechs Molybdänatome berechnet, nach ihrem Chlorgehalte neben einander:

I. $Mo_6O_6Cl_{24}$ grün (55,9 Cl); II. $Mo_6O_9Cl_{18}$ violett (47,0 Cl);
III. $Mo_6O_{10}Cl_{16}$ roth (43,5 Cl); IV. $Mo_6O_{12}Cl_{12}$ weissgelb (35,6 Cl)

und vergleicht die Eigenschaften derselben, so findet man, dass, abgesehen vom vierten Gliede, die chlorärmeren Oxyde beständiger und weniger gegen Luft und Wasser empfindlich sind, als die chlorreicheren. Dieser Unterschied ist auch von Liechti und Kempe bei den Molybdänchloriden hervorgehoben, wo derselbe jedoch in noch viel höherem Grade ausgeprägt ist. Ferner scheinen die Acichloride mit den Chloriden auch darin eine Aehnlichkeit zu haben, dass die chlorärmeren Oxyde heller sind als die chlorreicheren, doch muss auch in diesem Falle eine Ausnahme gemacht werden und zwar mit dem zweiten Gliede, dem violetten, welches nach diesem Gesichtspunkte seine Stelle vor dem ersten Gliede, dem grünen Acichloride, einnehmen würde. Von Blomstrand wurde dem grünen Acichloride die Formel $Mo_9O_8Cl_{32}$ zuertheilt; Blomstrand giebt selbst zu, dass die von ihm aufgestellten rationellen Formeln für die Molybdänacichloride wahrscheinlich nur annähernd richtig die Zusammensetzung derselben ausdrücken und dass dieses Acichlorid möglicherweise auch die einfachere Zusammensetzung (MoO_3 + $2MoCl_6$) oder nach jetziger Schreibweise $MoOCl_4$ haben könne. Durch Hässelbarth's Analyse ist für das grüne Acichlorid die Formel $MoOCl_4$ als die richtige nachgewiesen. Dagegen bestätigen des Vfs. Analysen die von Blomstrand aufgestellte Formel $Mo_2O_3Cl_6$ für das violette Acichlorid. Das von Blomstrand beschriebene braune Oxychlorid stimmt in seinen Eigenschaften mit keinem der von Hässelbarth und dem Vf. dargestellten braunen Oxychloride überein, nach Blomstrand hat es die Zusammensetzung $Mo_4O_5Ol_{10}$, würde also in seiner Zusammensetzung dem Pentachloride entsprechen. (Lieb. Ann. **201**. 123—140. Januar. Tübingen.)

4. Organische Chemie.

S. Gustavson, Ueber in *Gegenwart von Aluminiumchlorid und Aluminiumbromid verlaufende Reactionen.* In ihrer Arbeit über die Umwandlung von Propylbromid in Isopropylbromid (S. 117) nehmen Kekulé und Schroetter an, dass das Al_2Br_6 vielleicht mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen eine additionelle Verbindung eingehen kann. Vf. bemerkt, dass er über die Existenz solcher Verbindungen bereits auf der russischen Naturforscher-Versammlung 21. Oct. 1879 berichtet und sich übrigens schon früher das Recht dieser Untersuchungen vorbehalten habe. (Ber. Chem. Ges. **13**. 157—59. 9. Febr. [27. Jan.])

V. Merz und **J. Tibiriçá,** Ueber *synthetische Beschaffung der Ameisensäure.* Diese gelingt durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Aetzalkalien gegen 200°, welche das Gas unter Bildung der Säure rasch absorbiren. Um Aetznatron möglichst vollständig zu sättigen, ist es in Form von Natronkalk anzuwenden; dieser soll sehr locker, das Kohlenoxyd feucht sein und die Temperatur darf 220° nicht überschreiten. Oberhalb 220° wird das Formiat, je höher die Temperatur, um so reichlicher, unter Bildung von Carbonat u. freiem Wasserstoffe, zersetzt. Beim Aetzkali, bezüglich Kalikalk, tritt der secundäre Process sehr deutlich noch unterhalb 220° ein. Die bei den Versuchen mit Natronkalk fast durchweg auf 230° eingestellte Temperatur muss, an der Hand späterer Ergebnisse, als eine schon etwas zu hohe bezeichnet werden. (Ber. Chem. Ges. **13**. 23—33. 26. Januar. Zürich.)

N. Menschutkin, Ueber die *Structur der Sorbinsäure und der Hydrosorbinsäure.* (Ber. Chem. Ges. **13**. 163—65. 9. Febr. [27. Jan.] Petersburg.)

S. Tanatar, *Reindarstellung der Dioxyfumarsäure* (S. 117). Das Nickelsalz bietet das beste Mittel hierzu, sowie zur Trennung von Oxalsäure und Fumarsäure dar. (Ber. Chem. Ges. **13**. 159. 9. Febr. [25. Jan.] Odessa.)

S. Tanatar, *Maleïnsäure und Aepfelsäure* aus *α-Dibrompropionsäure.* Letztere, mit starker Kalilauge und Cyankalium gekocht, giebt Krystalle von Maleïnsäure, welche als Barytsalz abgeschieden wurde, und daneben Aepfelsäure. (Ber. Chem. Ges. **13**. 159—61. 9. Febr. [25. Jan.] Odessa.)

H. Weidel und **G. L. Ciamician,** Studien über den *animalischen Theer.* 2. Die nicht basischen Bestandtheile. (Ber. Chem. Ges. **13**. 65—85. C.-Bl. 1879. 806.)

N. Menschutkin, Ueber die *Aetherification der ungesättigten einbasischen Säuren.* (Ber. Chem. Ges. **13**. 162—63. 9. Febr. [27. Jan.] Petersburg.)

Hermann Schmidt, Ueber die Darstellung des *neutralen Essigsäure-Glycerinäthers.* Durch Kochen von 150 g Glycerin mit 300 g Eisessig 40 Stunden lang am Rückflusskühler und Destilliren erhielt Verf. eine Hauptfraction 257—260°, welche nach Lösen in Wasser, Ausschütteln mit Aether und Abdunsten des letzteren farbloses reines *Triacetin* gab, Sdp. 267—268° (Quecksilber ganz im Dampf), in Wasser löslich. Ausbeute sehr gut. (Lieb. Ann. **200**. 97—101. 11. Dec. 1879. Strassburg.)

H. Gutknecht, Ueber *Nitrosoäthylmethylketon.* Dieses ist durch Meyer und Züblin bekannt; es hat die Formel $CH_3—CO—CH(NO).CH_3$. Vf. erhielt durch Oxydation Essig- und salpetrige Säure, durch Einwirkung von Wasser in der Hitze Essigsäure und Ammoniak; durch Reduction mit Sn und HCl zolllange Nadeln einer Base, $CH_3.CO.CH.NH_2.CH_3$, welche durch Wasserverlust in die andere $(CH_3.C.CH.CH_3)_2$ übergeht. Von beiden wurden

$$\diagdown\!\!\diagup$$
$$N$$

Platindoppelchloride dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2290—92. 12. Jan. [5. Decbr. 1879.] Zürich, Meyer's Laborat.)

A. Michaelis und **P. Becker,** Ueber *Phenylborchlorid* und die *Valenz des Bors.* Jenes entsteht durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Chlorbor

$$2BCl_3 + Hg(C_6H_5)_2 = 2C_6H_5BCl_2 + HgCl_2;$$

farblose, rauchende Flüssigkeit, Siedep. 175°, durch Wasser zersetzt; Chlor wird davon bei gewöhnlicher Temperatur nicht absorbirt und giebt nur wenig Chlorbor und Chlorbenzol:

$$C_6H_5BCl_2 + Cl_2 = C_6H_5Cl + BCl_3;$$

in der Kälte aber findet Absorption statt, vielleicht unter Bildung von $C_6H_5BCl_4$. Ist hierdurch die Pentavalenz des Bors auch nicht bewiesen, so ist sie doch wahrscheinlich gemacht. (Ber. Chem. Ges. **13**. 58—61. 26. Jan. [19. Dec. 1879.] Carlsruhe.)

H. Köhler, Ueber *äthylirte Mercuraminverbindungen.* Ergänzung zu S. 52. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2321—24. 12. Jan. [12. Dec. 1879.] Delft.)

W. Heintz, Ueber die *Existenz des Acetonins.* Vf. berichtet über Versuche, welche ihm den Beweis liefern, dass das von Städeler aus Einwirkung von Ammoniak auf Aceton erhaltene sogen. Acetonin, trotz der späteren bestätigenden Versuche von Mulder, nicht existirt. (Lieb. Ann. **201**. 102—23. Jan. Halle.)

W. Heintz, Ueber das *Verhalten des Triacetonamins zu Jodäthyl.* (Vgl. Goetschmann **79**. 542.) Beide wirken in ätherischer Lösung aufeinander ein und geben bei 100° Aethyl-, Diäthyl- u. Triäthylamin (bei gewöhnlicher Temperatur auch Tetraäthylammonium-

jodid) Dehydrotriacetonamin und ausserdem ein Basengemenge, aus welchem zwar nicht scharf die einzelnen Glieder getrennt werden konnten; doch führen die Analysen fractionirter Fällungen mit Platinchlorid den Vf. zu folgenden Schlüssen. Zunächst ergiebt sich, dass an Kohlenstoff reichere und höheres Moleculargewicht als das Triacetonamin besitzende Basen in jenen Producten enthalten sind, da der Platingehalt der analysirten Verbindungen stets geringer und der Kohlenstoffgehalt höher war, als der des Triacetonamins. Dann folgt weiter aus denselben, dass sich darunter ausser dem Dehydrotriacetonamin noch andere von Aethyl freie Acetonbasen finden. Denn der Wasserstoffgehalt jener Platinniederschläge war im Verhältnisse zu ihrem Kohlenstoffgehalte in allen Fällen geringer, als er hätte sein müssen, wenn eine solche äthylhaltige Acetonbasis vorgelegen hätte, in der auch nur ein Wasserstoffatom gegen Aethyl ausgetauscht wäre. Ferner liefern sie den Beweis, dass die vorhandenen Acetonbasen wenigstens zum Theil höher acetonirt sein müssen, als das Triacetonamin. Dagegen können sie nicht dienen, zu beweisen, dass überhaupt keine äthylirte Acetonbasis in dem Gemisch vorhanden sei, weil die analytische Methode so geringe Differenzen, wie sie in dem Kohlenstoff-Wasserstoffverhältnisse einer reinen äthylfreien und einer ebenfalls reinen äthylhaltigen Acetonbasis von gleichem Procentgehalte an Kohlenstoff vorkommen können, nur eben noch anzugeben im Stande ist, aber nicht mehr sicheren Beweis zu liefern vermag, dass einem Acetonbasengemische eine selbst recht bedeutende Menge einer äthylirten Acetonbase beigemischt ist. Sie tragen ndessen dazu bei, die aus anderen in der Abhandlung niedergelegten Thatsachen zu erschliessende Wahrscheinlichkeit dessen zu erhöhen, dass bei Einwirkung von Jodäthyl auf Triacetonamin beides, Aethyl und condensirte Acetonreste enthaltende Basen, überhaupt nicht gebildet werden. Dagegen zeigten weitere Versuche, dass sich ausser den genannten Verbindungen noch Aceton und Condensationsproducte desselben, vielleicht auch Mesityloxyd bilden. (Lieb. Ann. **201.** 90—101. 15. Januar. Halle.)

E. Erlenmeyer nach Versuchen von **S. C. Passavant**, Ueber die verschiedenen *Nitrile aus Blausäure und Aethylaldehydammoniak.* 1. *α-Amidopropionitril* entsteht nach:

$$CH_3-CHNH_2-OH + HCN = CH_3-CHNH_2-CN + H_2O.$$

Es konnte nicht zur Analyse geeignet gewonnen werden, wohl aber sein Platinsalz, $(C_3H_7N_2)_2PtCl_6$. Dieses giebt durch Kochen mit Salzsäure salzs. Alanin:

$$(C_3H_7N_2)_2PtCl_6 + 4H_2O + 2HCl = C_3H_8NO_2Cl + PtCl_6(NH_4)_2.$$

2. *α-Imidopropionitril* entsteht durch Umwandlung des vorigen nach

$$2(CH_3-CHNH_2-CN) = {}^{CH_3}_{CN}{>}CH-NH-CH{<}^{CH_3}_{CN} + NH_3$$

farblose glänzende Nadeln, Schmelzp. 68°, jedenfalls identisch mit dem von Urech durch Einwirkung von KCN und HC auf Aldehydammoniak erhaltenen Körper.

3. *α-Imidopropionsäure* (*Diäthylidenlactamidsäure*) ${}^{CH_3}_{COOH}{>}CH-NH_2-CH{<}^{CH_3}_{CO}$, wurde

$$\text{(NH}_2 \text{ und CO durch O verbunden)}$$

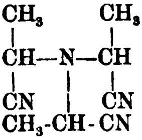
durch Kochen des vorigen mit verdünnter Salzsäure oder mit Barytwasser erhalten: amorphes, sehr hygroskopisches Pulver, Ag-, Ba-Salz.

4. *Nitroso-α-Imidopropionitril* entsteht, wenn man eine mit Salpetersäure versetzte wässerige Lösung von Imidopropionitril nach und nach mit salpetrigsaurem Kali versetzt bis die Flüssigkeit grün gefärbt bleibt: Oel, schwerer als Wasser.

5. *Hydrocyanaldin.* In verschiedenen Portionen der Mischung von Aldehydammoniak, Blausäure und Salzsäure hatten sich nach 4 bis 5 Wochen neben den langen Nadeln des Imidopropionitrils kurze prismatische Krystalle gebildet, welche durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt und durch Behandeln mit Aether von Amido- und Imidopropionitril befreit werden konnten. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wurden sie ganz weiss und rein erhalten. Bei verschiedenen Darstellungen erhaltene Krystalle ergaben nach bem Trocknen über Schwefelsäure die von Strecker für das Hydrocyanaldin angegebene Zusammensetzung. Auch die Eigenschaften stimmen im Wesentlichen mit den von Strecker angegebenen überein. Das Hydrocyanaldin scheidet sich aus dem ursprünglichen Gemisch immer in kurzen Krystallen, niemals in Nadeln ab. Es schmilzt bei 115°. Bei langsamem Erhitzen sublimirt es unzersetzt. In heissem Alkohol ist es leicht, in kaltem weniger löslich. 100 Th. absoluter Alkohol lösen bei 18° 1,27 Th. Hydrocyanaldin. In Wasser, besonders in kaltem, ist es weit weniger löslich. 100 Th. Wasser von 20° lösen nur 0,18 Th. Hydrocyanaldin. In heisser Essigsäure löst es sich weit leichter als in kalter, beim Erkalten einer heissen Lösung scheidet es sich in blumenkohlartigen Aggregaten aus. Auch in Glycerin löst es sich auf, am reichlichsten aber in Aceton. In Schwefelkohlenstoff ist es fast nicht, in Aether ziemlich schwer löslich. Leichter löst es sich in einer ätherischen Lösung von Imidopropionitril und krystallisirt daraus bei sehr langsamem Verdunsten in gut ausgebildeten, bis 13 mm grossen klinorhombischen Prismen. Die Krystalle des Hydrocyanaldins sind wasserfrei und behalten an trockener Luft ihren

Glanz, Silbernitrat bewirkt in der wässerigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur keine Fällung, aber beim Erhitzen scheidet sich Cyansilber als krystallinischer Niederschlag aus. Auch Kalilauge wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf das Hydrocyanaldin verändernd ein, aber beim Kochen tritt zuerst Aldehyd-, dann auch Ammoniakgeruch auf und die Flüssigkeit färbt sich durch Aldehydharzbildung gelb.

Das Hydrocyanaldin bildet sich unstreitig erst aus dem Amidopropionitril und zwar entweder, indem direct 3 Mol. desselben unter Abgabe der Bestandtheile von 2 Mol. Ammoniak zusammentreten, oder indem erst 2 Mol. unter Verlust von 1 Mol. NH_3 in Imidopropionitril übergehen und dieses sich mit 1 Mol. Amidopropionitril unter Bildung von 1 Mol. NH_3 vereinigt, so dass das Hydrocyanaldin so constituirt ist, wie Vf. es früher schon angenommen hat. (Lehrb. d. organ. Chem. 308). Es ist das Nitril der Triäthylidenlactamidsäure, oder Nitrilopropionitril:



und wird sich auch in die entsprechende Säure überführen lassen. Vielleicht ist es weiter noch möglich, die drei CN-Gruppen in CH_2NH_2 zu verwandeln. Nach besonders angestellten Versuchen scheint es möglich, sich grössere Mengen von Hydrocyanaldin zu verschaffen, wenn man Amido- und Imidopropionitril zu gleichem Moleculargewichte zusammenträgt, mit der zur Bindung des auszuscheidenden Ammoniaks nöthigen Menge von Salzsäure versetzt und längere Zeit unter häufigem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Wird ein solches Gemisch auf dem Wasserbad erhitzt, so entsteht noch ein anderer Körper, der unten als Parahydrocyanaldin beschrieben ist, und erst nach dem Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich allmälig Krystalle von Hydrocyanaldin aus. Erhitzt man Amido- und Imidopropionitril ohne Zusatz von Salzs äureauf dem Wasserbade, so tritt zwar starker ammoniakalischer Geruch auf, aber die nach einstündigem Erhitzen beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle bestanden nur aus Imidopropionitril.

6. *Parahydrocyanaldin.* Dieser Körper wurde zuerst in mehreren Portionen der Mischung von Aldehydammoniak, 30 procentiger Blausäure und Salzsäure, welche über ein halbes Jahr, besonders während des Sommers, gestanden hatten, neben Imidopropionitril und Hydrocyanaldin beobachtet (das Amidopropionitril war fast vollständig verschwunden). Durch Auswaschen mit Wasser konnte der neue Körper leicht von Salmiak gereinigt werden. Von dem Hydrocyanaldin unterschied er sich in auffallender Weise durch seinen doppelt so hohen Schmelzpunkt (230 bis 232°) und die geringe Löslichkeit in Alkohol.

Nachher wurde der Körper mehrfach bei Versuchen erhalten, welche die Bildung einer Verbindung von Imidopropionitril mit Hydrocyanaldin bezweckten und bei welchem das Gemenge der beiden Körper erhitzt wurde (vgl. auch oben). Bei der Analyse der auf verschiedene Weise erhaltenen Präparate, welche den angeführten Schmelzpunkt besassen, ergab sich, dass der neue Körper dieselbe Zusammensetzung hat wie das Hydrocyanaldin.

Wie schon angegeben schmilzt der Körper, welcher vor der Hand als Parahydrocyanaldin bezeichnet werden mag, bei 230 bis 232°. Er sublimirt bei langsamem Erhitzen ohne Zersetzung, bei raschem Erhitzen zersetzt er sich zum Theil. In Aether ist er unlöslich, in absolutem Alkohol löst er sich in geringerer Menge als das Hydrocyanaldin. 100 Th. absoluter Alkohol lösen nur 0,04 Th. Parahydrocyanaldin bei 18°. In heissem Alkohol löst sich etwas mehr. 100 Th. Wasser von 20° lösen nur 0,01 Th., heisses Wasser löst etwas mehr. Auch in Glycerin ist es etwas löslich, sehr leicht löst es sich in Aceton, aus welchem es in hübschen, bis 3 mm grossen rhombischen Krystallen erhalten wurde. Durch Silbernitratlösung wird in einer wässerigen Lösung des Parahydrocyanaldins bei gewöhnlicher Temperatur keine Trübung hervorgebracht, beim Erhitzen einer solchen Mischung bildet sich, wiewohl weit schwieriger als bei Imidopropionitril und Hydrocyanaldin, ein krystallinischer Niederschlag von Cyansilber. Gegen Kalilauge verhält sich das Parahydrocyanaldin ganz ähnlich wie das Hydrocyanaldin.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass man es hier mit einem Polymeren des Hydrocyanaldins zu thun hat, das durch Verkuppelung von zwei oder mehreren Hydrocyanaldinmolekülen in den Cyangruppen unter Bildung von Dicyangruppen entstanden gedacht werden kann. Es wäre sogar möglich, dass sich 2 oder 3 Mol. Hydrocyanaldin derart gegenseitig decken, dass die Monocyangruppen von 2 oder 3 Mol. drei Dicyan- oder drei Tricyangruppen bilden.

7. *Verhalten von Aldehydammoniak und Blausäure ohne Zusatz von Salzsäure.* In der Absicht, die sogenannte Strecker'sche Basis $C_9H_{15}N_5$ von Hermann Strecker darzustellen, wurde zunächst genau nach den Angaben des genannten Chemikers verfahren. Es wurden zu wiederholten Malen berechuete Mengen von Aldehydammoniak und Blausäure ohne Zusatz von Salzsäure auf dem Wasserbade zu verschiedener Consistenz eingedampft. Hatte man, wie es Adolf Strecker zuerst gethan, nur bis zum dicken Syrup abgedampft, so durchzog sich dieser beim Erkalten freilich mit Nadeln, diese zeigten aber, als sie nach Entfernung des Syrups, der die Hauptmasse bildete, durch Pressen zwischen Filtrirpapier und Umkrystallisiren aus Aether vollkommen weiss und rein erhalten worden waren, alle

Eigenschaften des Imidopropionitrils. Auch die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab die Zusammensetzung desselben. Wiewohl die wenigen Eigenschaften, welche H. Strecker von seiner Basis angiebt, gut mit denen des Imidopropionitrils übereinstimmen, hält Vf. es doch für möglich, dass er zu seiner Analyse ein noch Amidopropionitril enthaltendes Präparat verwendete. Hier gelang es niemals, auch bei vielfach abgeänderten Bedingungen, unter den Producten der Wechselwirkung von Aldehydammoniak und Blausäure eine einheitliche Substanz von der Zusammensetzung $C_8H_{15}N_5$ aufzufinden. Ausser Amido- und Imidopropionitril bildete sich in grösster Menge stets nur eine braune zähe, in Aether unlösliche Masse, so dass Vf. die Existenz der von dem Aethylaldehydammoniak abstammenden Strecker'schen Base bezweifelt. Auch die, welche nicht nur H. Strecker, sondern auch Kohler und Hüfner als Vorläufer des Leucins angenommen haben, muss Vf. nach Versuchen, welche in seinem Laboratorium mit Amylaldehydammoniak angestellt worden sind, für zweifelhaft erklären. (Lieb. Ann. **200**. 120—138. 12. Dec. 1879. München.)

S. Hoogewerff und **W. A. van Dorp**, Ueber *Carbonsäuren des Pyridins*. Die *Dicarbopyridinsäure* (**79**. 457), welche durch Erhitzen der Tricarbopyridinsäure unter CO_2-Abspaltung entsteht

$$C_8H_5NO_6 = C_7H_5NO_4 + CO_2,$$

krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 250° unter CO_2-Entwickelung und scheint identisch mit der von Weidel zuerst als Cinchomeronsäure bezeichneten zu sein; dies ergiebt eine Vergleichung der Salze und der Reductionsproducte mit Natriumamalgam. Beim Destilliren geht sie unter CO_2-Verlust in eine Monocarbopyridinsäure über, welche Vff. *Pyrocinchomeronsäure* nennen; ausserdem entsteht noch eine zweite Säure, welche vielleicht *Nicotinsäure* ist. (Ber. Chem. Ges. **13**. 61—65. 26. Jan. Rotterdam-Amsterdam.)

S. Hoogewerff und **W. A. van Dorp**, Zur Kenntniss der *Tricarbopyridinsäure* aus den Chinaalkaloiden. Diese ist (mag sie aus Chinin, Cinchonin, Chinidin oder Cinchonidin gewonnen sein) identisch mit der von Skraup aus Cinchoninsäure erhaltenen, wodurch die Annahme des Letzteren (**79**. 615) Bestätigung findet. (Ber. Chem. Ges. **13**. 152—54. 9. Febr. [28. Jan.])

C. Graebe und **H. Caro**, Ueber *Acridin*. Durch Oxydation desselben mittels Permanganat wurde *Acridinsäure*, $C_{11}H_7NO_4 + 2H_2O$, erhalten, welche bei 80—90° $1H_2O$ abgiebt, mit Kalkhydrat erhitzt *Chinolin* und CO_2 giebt und deshalb als *Chinolindicarbons.*, $C_9H_5N(CO_2H)_2 + 2H_2O$, aufzufassen ist. Sie geht bei 120—130° in *Chinolinmonocarbonsäure* über. Die Zusammensetzung der Acridinsäure zeigt, dass das Acridin ein Chinolinderivat ist, in dem zwei H durch C-haltige Gruppen ersetzt sind, dem Acridin also die Formel $C_9H_5N(C_3H_4)''$ zukommt.

Bei einem Oxydationsversuche mit überschüssigem Permanganat war über Nacht die Acridinsäure vollständig zerstört und statt deren leicht lösliche Säuren entstanden, welche den von Dewar aus Chinolin erhaltenen ähnlich sind. Diese werden näher untersucht.

Unter anderen Bedingungen wurde durch Oxydation von Acridin ein Product erhalten, welches weder sauere noch basische Eigenschaften besitzt, in gelben Nadeln krystallisirt, bei 320° noch nicht schmilzt, die Formel $C_{12}H_7NO$ hat und durch Erhitzen mit Zinkstaub wieder in Acridin zurückverwandelt wird. Es verhält sich wie ein Keton. (Ber. Chem. Ges. **13**. 99—103. 26. [14. Jan.])

Zd. H. Skraup, Ueber die *drittte Pyridinmonocarbonsäure* In seiner Arbeit über das Picolin hebt Weidel hervor, dass die Formel des Pyridins an Wahrscheinlichkeit gewinnen würde, wenn es gelänge, die nach jener drittmögliche Pyridincarbonsäure aufzufinden. Dies ist dem Vf., wie schon früher (**79**. 615) berichtet ist, in der That gelungen. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2331—34. 12. Jan. [19. Dec. 1879.] Wien, Lieben's Lab.)

W. Königs, *Ueberführung von Piperidin in Pyridin*. Hierdurch ist auch das Alkaloid der Pfefferarten als ein Pyridinderivat charakterisirt. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2341—44. 12. Jan. [23. Dec. 1879.] München.)

Al. Svoboda, Ueber das *Stärkemehl*. In einer Monographie über das Stärkemehl hebt Vf. als Resultat seiner Beobachtungen unter Anderem hervor, dass Gerstenmalzstärke von Diastase zumeist in dreierlei Weise angegriffen wird. a. Zunächst löst sich gleichmässig die Granulose auf und es kommt die concentrische Schichtung zu Tage; sodann spaltet sich das Stärkekörnchen entsprechend dieser Schichtung, um schliesslich zu zerfallen. b. Es wird die Schichtung des Körnchens sichtbar, der Kern desselben verschwindet und von diesem aus schreitet die Metamorphose strahlenförmig nach der Peripherie vor. c. Es erfolgt die Einwirkung wie in a. oder b., gleichzeitig aber wirkt Diastase auch senkrecht auf die Fläche des Körnchens ein, was das vorübergehende Entstehen zahlreicher Vacuolen zur Folge hat. Bei der Verkleisterung der Stärke werden zunächst die jüngsten Theile des Stärkekörnchens verändert (also der Kern, bezüglich die die Höhle umschliessenden Schichten); gleichzeitig quillt das Körnchen auf, verliert allmälig sein früheres Aussehen und verwandelt sich schliesslich in ein Gebilde, das mit einem mit Kleister gefüllten

Säckchen vergleichbar erscheint. (Arch. mikr. a zbozizn. **1**. 1—9. Prag, böhm. Technik. 1879.)

J. Koudelka und **B. Drchkovsky**, Ueber die *Gummiarten*. Die Vff. treten in ihrer Abhandlung, einer chemisch-morphologischen Monographie über den angedeuteten Gegenstand, auf Grund ihrer Untersuchungen mehrerer Sorten von arabischem und Senegal-Gummi der Ansicht Wiesner's entgegen, wonach sich der Gummi einfach in den Wandungen der Zellen des Parenchymgewebes ablagern solle, und finden die Ansicht Wigand's viel glaubwürdiger, welcher eine Metamorphose des Parenchymgewebes zu Gummi annimmt. (Arch. mikr. a zbozizn. **1**. 10—19. Prag, böhm. Technik. 1879.)

Joseph Maria Eder, Ueber die *chemische Zusammensetzung des Pyroxylins und die Formel der Cellulose*. (Wien. Sitzungsb. **79**. 537—59; Ber. Chem. Ges. **13**. 169—86. 9. Febr. [20. März 1879.] Wien und Troppau.)

Robert Herth, *Synthese des Biguanids*. Bei der Einwirkung einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung auf Schwefelharnstoff wurde die Bildung von Dicyandiamid beobachtet. Aus Dicyandiamid entsteht bei der Einwirkung einer mit Ammoniak gesättigten Kupfersulfatlösung ein Derivat des Biguanids von der Zusammensetzung $C_4N_{10}H_{14}CuSO_4+3H_2O$, welches in schönen carminrothen, glänzenden Nadeln krystallisirt und bei der Zerlegung mit verdünnter Schwefelsäure glatt das Sulfat des Biguanids liefert. Die Reaction verläuft glatt und es wird eine bedeutende Ausbeute erhalten. Ammoniakalische Kupferoxydlösung erzeugt bei 105—110° im geschlossenen Rohre aus Dicyandiamid Kupferbiguanid, welches nach der Formel $C_4N_{10}H_{12}Cu$ zusammengesetzt ist. Aus dem Biguanidkupfer wurden durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff bei Anwesenheit der entsprechenden Säuren die folgenden Salze des Biguanids erhalten:

das Chlorhydrat	$C_2N_5H_7, 2HCl$,
das Sulfat	$C_2N_5H_7, SO_4H_2 + H_2O$,
das Platindoppelsalz,	$C_2N_5H_7, 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$.

(Wien. Anz. 1879. 294—95. [18.*] Dec. Graz, Maly's Laborator., und Wien, Ludwig's Laborator.)

E. Mulder, Beitrag zur *Kenntniss der Ureïde*: Sulfuramidobarbitursäure. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2309—11. 12. Jan. [17. Nov. 1879.] Utrecht.)

H. Schwarz, Ueber *gefärbte Derivate des Orcins*. Durch Einwirkung von Chloroform und verdünntem Aetznatron erhielt Vf. einen neuen sehr schön fluorescirenden Körper, den er *Homofluoresceïn* nennt. Man bekommt so eine Ausscheidung in feinen rothen Krystallen, das Natronsalz des Homofluoresceïns, das im Ueberschusse von Aeznatron und Chlornatrium fast unlöslich ist. Seine Auflösung in reinem Wasser ist bei grösserer Concentration mit rothgelber Farbe durchsichtig, sie fluorescirt selbst in sehr verdünnter Lösung brillant gelbgrün, ganz ähnlich dem bekannten Fluoresceïn. Durch Säuren wird daraus ein rothes Pulver gefällt, das mit Säureüberschuss gelb, indessen durch Erhitzen und Wasser wieder roth wird. Es lässt sich aus concentrirter Essigsäure umkrystallisiren und liefert dann dem Murexid ähnliche Kryställchen. Es entsteht aus dem Orcin nach der Formel $3C_7H_8O_2 + 2CO = C_{23}H_{18}O_5 + 3H_2O$. Es ist ein *Trimethylfluoresceïn* oder ein *Diorcin-Methylphtaleïn*. Homofluoresceïn erscheint als die passendste Bezeichnung.

Diese Verbindung liefert gut krystallisirte Salze der Alkalien und alkalischen Erden, sowie unlösliche rothe Niederschläge mit den eigentlichen Schwermetallen. Es wurden Analysen des Natron-, Baryt- und Silbersalzes mitgetheilt, aus denen die Ersetzung von 2H durch 2R hervorging, obwohl das Homofluoresceïn als schwache Säure leicht einen Theil R abspalten lässt. Mit 6 und 4 At. Brom entsteht daraus ein *Homohexabromeosin* und ein *Homotetrabromeosin*. Das Natronsalz des letzteren zeigt in alkoholischer Lösung dieselbe kirschrothe Farbe und gelbe Fluorescenz wie das bekannte Eosin. Die rothe Farbe, nicht aber die gelbe Fluorescenz tritt ebenso bei dem hergestellten Homotetrajodeosin-Natrium auf. Auch ein Hexanitrohomofluoresceïn und eine entsprechende Amidoverbindung wurden dargestellt. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Baden-Baden 1879. 186—87.)

7. Analytische Chemie.

Hermann W. Vogel, *Spectroskopische Notizen*: 1. Die Wasserstoffflamme in der Spectralanalyse; 2. über die Erkennung des Cobalts neben Eisen und Nickel. (Ber. Chem. Ges. **12**. 2313—16. 12. Jan. [15. Dec. 1879.])

D. Amato und **P. Figuera**, Ueber *Gasanalyse*. Wirkung verschiedener Reagentien auf Gase, und einige Modificationen der Bunsen'schen Methode. (Gazz. chim. **9**. 404—18. Catania.)

Vogel, *Erkennung verdorbenen Mehles*. Man soll das Mehl mit Anilinviolet färben u. mikroskopisch untersuchen. Die Stärkekörnchen verdorbenen Mehles nehmen fast alle die Farbe sofort auf und lassen eine eingetretene Zerklüftung (wie beim Keimen) erkennen.

Bei gutem Mehle bleiben die meisten Körner ungefärbt. (Corr.-Bl. d. Ver. anal. Chem. **2.** 55. Z. anal. Chem. **19.** 110. Jan.)

J. König, Zur *quantitativen Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes.* Nach TIEMANN und PREUSSE (**79.** 758) liefert nach der Bunsen'schen Methode die Schützenberger'sche die besten, die Mohr'sche dagegen zu niedrige Resultate. KÖNIG und MUTSCHLER waren schon früher (**77.** 51) zu anderen Resultaten gelangt und bestätigen jetzt, dass die Mohr'sche nicht zu niedrige, sondern zu hohe Zahlen liefert, und dass die Schützenberger'sche keineswegs absolut richtige Resultate giebt, doch sind diese, wenn man immer unter gleichen Bedingungen arbeitet, vergleichbar. (Ber. Chem. Ges. **13.** 154—56. 9. Februar. [28. Jan.])

C. Fahlberg und **M. W. Iles**, Erwiderung auf B. DELACHANAL's und A. MERMET's *Prioritätsansprüche* in Bezug auf *Bestimmung des Schwefels* (**79.** 570). Vff. beanspruchen als neu: vorhergehende Ueberführung aller Schwefelverbindungen ohne Ausnahme mittels Kaliumhydroxyd in schwefligsaures Salz, und den getrennten Zusatz von Bromwasser u. Salzsäure bei der Oxydation der in Lösung befindlichen Schmelze. (Ber. Chem. Ges. **12.** 2303—4. 12. Jan. [18. Nov. 1879.] Baltimore.)

Alex. Naumann, *Bestimmung des Chlores im Chloralhydrat.* Bei seiner Untersuchung über das Chloralhydrat (**79.** 449) bediente sich NAUMANN folgender Chloralbestimmungsmethode. Die Substanz wurde in geschmolzenem Zustande in gewogene Glasfläschchen mit Glasstopfen eingefüllt und diese nach abermaligem Wägen in Glasröhren mit chlorfreier Natronlauge eingeschmolzen. Nachdem dann durch Schütteln der Stöpsel vom Fläschchen entfernt worden war, zersetzte die eindringende Natronlauge sofort das Chloralhydrat unter Abscheidung kleiner Tröpfchen von Chloroform, dessen weitere Umsetzung unter Bildung von Chlornatrium durch längeres Einlegen der Röhren in siedendes Wasser bewirkt wurde. Nach Uebersättigen des Röhreninhaltes mit Salpetersäure und Abfiltriren von dem Glasrohr entstammender Kieselsäure wurde das Chlor in gewöhnlicher Weise als Chlorsilber bestimmt. Nach diesem Verfahren ergab das zu den Versuchen angewandte Chloralhydrat 64,30 p. c. Chlor, während die Formel C_2HCl_3O, H_2O 64,35 p. c. verlangt.

In gleicher Weise hat der Verfasser auch schon früher bei einer gemeinschaftlich mit EMIL VOGT ausgeführten Arbeit über die Nichtexistenz des Chlorcyanwasserstoffes (2CyCl,HCy) den Chlorgehalt des sogenannten Chlorcyanwasserstoffes bestimmt. Die in ein Glaskügelchen eingeschmolzene Substanz wurde mit Natronlauge von 1,3 spec. Gewicht in einem Glase mit gut schliessendem Stöpsel gelinde im Wasserbade erwärmt, bis nach dem Zerspringen des Kügelchens die Flüssigkeit wieder klar geworden war. Dann wurde mit Salpetersäure übersättigt, zur vollständigen Verjagung des Cyanwasserstoffes 2 bis 3 Stunden im Becherglase erwärmt und das Chlor als Chlorsilber gewogen. (Z. f. anal. Chem. **19.** 97—98. Januar.)

James Mactear, Bestimmung der *salpetrigen und Untersalpetersäure* in den verschiedenen Stadien des Bleikammerprocesses. (Chem. News **41.** 16 fgde. 9. Jan. Newcastle on Tyne, Chem. Soc.)

M. Kabusstin, Ueber eine Methode, den *Kohlensäuregehalt der Luft zu bestimmen.* Dieselbe beruht darauf, dass man Natronhydrat in Alkohol (90 p. c.) löst, die Lösung mit Luft schüttelt und hernach so viel Wasser hinzusetzt, als zur Auflösung des Carbonates erforderlich erscheint. Nach seinen Untersuchungen ergiebt sich, dass, wenn man zur Auflösung des Carbonates n ccm Wasser (von gewöhnlicher Temperatur) verwendet hat, sich die Anzahl der Cubikcentimeter Kohlensäure (x) bei 760 mm und 0° aus der Gleichung berechnen lässt: $x = \frac{n - 6,5}{0,55}$. Der Versuch wird in folgender Weise ausgeführt: Um den Kohlensäuregehalt der in einer Flasche von 5 l enthaltenen Luft zu bestimmen, giebt man in die Flasche 75 ccm weingeistige Natronlauge (1 l der Lösung enthält 0,5 g NaHO), schüttelt alsdann eine halbe Stunde lang, giesst die Flüssigkeit aus, nimmt von derselben unter Umrühren 25 ccm, setzt zu derselben aus einer Bürette nach und nach Wasser bis zum Verschwinden der Trübung hinzu und multiplicirt das nach der Formel berechnete Resultat mit 3. Diese Methode empfiehlt der Vf. für sanitäre Zwecke, für welche die Zahl der Bestimmungen viel wichtiger als eine besonders grosse Genauigkeit der Methode ist. (Ber. Chem. Ges. **12.** 2376. 12. Jan. [13.* Novbr. 1879.] Petersburg. Russ. phys.-chem. Gesellsch.)

J. M. Eder und L. Meyer, *Quantitative Bestimmung von Eisenoxydul neben Eisenoxyd* bei Gegenwart von organischen Säuren, sowie Rohrzucker. Dabei wurde von der Beobachtung ausgegangen, dass Kalium-Ferrooxalat sich mit Silbersalzen in wenigen Augenblicken nach der Gleichung

$$2FeO + Ag_2O = Fe_2O_3 + 2Ag$$

umsetzt. Durch die Bestimmung des reducirten Silbers wird das ursprünglich vorhandene Eisenoxydul sehr genau ermittelt, wenn man die in der Abhandlung angegebenen Cautelen einhält. Die Methode ist sehr einfach auszuführen und gestattet die Analyse von Gemengen

welche nach den bisherigen Methoden nicht oder nur unzureichend analytisch quantitativ zu bestimmen waren. (Wien. August 1880. 16. [15.*] Januar.)

Chr. Clarke Hutschinson, *Bestimmung v. Cadmium bei Gegenwart von Zink*, nebst Bemerkungen über die *Trennung von Kupfer, Cadmium und Zink.* Vf. hat verschiedene Methoden zur Trennung von Cadmium und Zink durchprobirt und hält folgende für die beste. Die salzsaure Lösung der beiden Metalle wird im Wasserbade zur Trockne gedampft und die überschüssige Säure vollständig verjagt; hierauf der Rückstand mit etwa dreimal soviel Wasser aufgenommen, als zur vollständigen Lösung der beiden Chloride nöthig ist, die wässerige Lösung im Wasserbade zum Sieden erhitzt und eine concentrirte Lösung von Natriumcarbonat bis zur deutlich alkalischen Reaction hinzugefügt. Der entstandene Niederschlag setzt sich rasch; er wird abfiltrirt, gut gewaschen, vom Filter in eine Platinschale gespritzt, darin mit einem reichlichen Ueberschusse einer Lösung von Ammoniumsesquicarbonat versetzt und sechs Stunden lang in einem warmem Raume stehen gelassen. Das Zinkcarbonat geht vollständig in Lösung, das Cadmiumcarbonat bleibt völlig ungelöst. Durch Filtriren trennt man beide und bestimmt das Cadmium durch Glühen als Oxyd.

Zur Trennung des Zinks und Cadmiums von Kupfer bedient man sich am besten des Rhodankaliums. Die Lösung wird zur Trockne gedampft, der Rückstand unter Zusatz von etwas Schwefelsäure wieder gelöst und die Lösung mit einem möglichst geringen Ueberschusse von Rhodankalium versetzt: es entsteht ein Niederschlag von Rhodankupfer $Cu_2(CyS)_2$, welches man auf einem Filter sammelt und wäscht, wieder in eine Schale bringt, mit etwas Salpetersäure versetzt, eintrocknet, in Wasser löst, mit überschüssigem Ammon versetzt und schliesslich mit Cyankalium in bekannter Weise titrirt. Die Lösung des Zinks und Cadmiums fällt man durch Natriumcarbonat und trennt die beiden Carbonate in oben angegebener Weise (Chem. News **41.** 29—30. 16. Jan. London.)

W. Lenz, Zur *Butterprüfung.* Bericht über Vorschläge zur mikroskopischen Prüfung der Butter. (Z. f. anal. Chem. **19.** 3. Januar.)

E. Schunck und **H. Römer.** Ueber die *Erkennung des Alizarins, des Isopurpurins, sowie des Flavopurpurins,* wenn sie nebeneinander vorkommen, und über die quantitative *Bestimmung des Alizarins.* (Ber. Chem. Ges. **13.** 41—43. 26. [3.] Jan. Manchester.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die giftigen Wirkungen des Alkohols, von Dujardin. Nach Versuchen des Vf's. genügen die in der folgenden Tabelle verzeichneten Mengen der im gewöhnlichen Branntwein vorkommenden Bestandtheile, für je 1 k Thier berechnet, dasselbe nach dem Einspritzen innerhalb 24 bis 36 Stunden zu tödten. Danach scheint die Giftigkeit einatomiger Alkohole von ihrem Ursprunge, ihrer Löslichkeit und ihren Umsetzungen im Körper abzuhängen, die Giftigkeit bei Alkoholen gleichen Ursprunges aber mit ihrer Atomzahl zu wachsen. Bemerkenswerth ist, dass auch durch diese Versuche bestätigt wurde, dass Alkoholgenuss eine Erniedrigung, Glycerin dagegen eine Erhöhung der Körpertemperatur bewirkt.

Gruppe der Alkohole	Bezeichnung der Alkohole und ihrer Derivate	Mittleres Giftgewicht (in g) auf 1 k Thier	
		Reine Substanz	Verdünnte Substanz
Gährungsalkohole und deren Derivate	Aethylalkohol	8	7,75
	Acetaldehyd	—	1 bis 1,25
	Essigäther	—	4
	Propylalkohol	3,90	3,75
	Butylalkohol	2	1,85
	Amylalkohol	1,70	1,50 bis 1,60
Nicht Gährungs-Alkohole	Methylalkohol (rein)	—	7
	Gewöhnlicher Holzgeist	—	5,75 bis 6
	Aceton	—	5
	Oenanthalkohol	8	2,50
	Caprylalkohol	7 bis 7,50	2 bis 2,25
	Cetylalkohol	—	—
Isoalkohole	Isopropylalkohol	—	3,70 bis 3,80
Mehrsäurige Alkohole	Glycerin	—	8,50 bis 9

Die Verunreinigung mit höher siedenden Producten und damit die Schädlichkeit der käuflichen Branntweine nimmt demnach folgende Reihenfolge ein: 1. Branntwein aus Wein dargestellt (Cognac). 2. Branntwein aus Birnmost. 3. Branntwein aus Aepfelmost und Weintrebern. 4. Branntwein aus Zuckerrüben. 5. Getreidebranntwein. 6. Branntwein aus Zuckerrüben-Melasse. 7. Kartoffelbranntwein. Der aus Wein bereitete Branntwein enthält fast nur Aethylalkohol und ist darum am wenigsten schädlich. (Vortrag geh. auf dem internationalen Congress gegen den Alkoholismus in Paris 1878. Polyt. J. **234.** 406—7. Dec. 1879.)

Chemisch-physikalische Untersuchung über die Bildung der Ackererde durch Verwitterung, von J. Hazard. Nachdem diese bereits früher (**79.** 775) citirte Arbeit jetzt vollständig erschienen ist, geben wir hier die wichtigsten Schlussfolgerungen, zu denen Verf. gelangt ist.

Es war die Absicht, die Veränderungen der verschiedenen Gemengtheile eines Gesteines während seiner Verwitterung zu Ackererde und die Absorptionsfähigkeit der verschiedenen Verwitterungsstufen eines und desselben Gesteines zu studiren. Zu diesem Zwecke sammelte Vf. eine *silurische Grauwacke* von Kamenz, einen *lausitzer Granit* von Oehna und einen *Phyllit* von Plauen, alle drei mit ihren Grusen und dem aus denselben gebildeten Boden. Dieselben wurden zuerst petrographisch und dann chemisch, sowohl im frischen Zustande als auch in den verschiedenen Stadien ihrer Verwitterung, untersucht; endlich wurde ihr Absorptionsvermögen für Salmiaklösung und zugleich die Menge der aufgeschlossenen Silicate des Kohlenstoffes und des Wassers bestimmt. Folgendes sind die Resultate:

1. Zuerst ersieht man aus der Vergleichung der Analysen des anstehenden unverwitterten Gesteines und des daraus entstandenen Bodens, dass im Einklange mit allen bisher gemachten Erfahrungen die Einwirkung des Sauerstoffes und der in Wasser gelösten Kohlensäure im Wesentlichen das bewirken, was wir Verwitterung nennen. Das Eisenoxydul und Manganoxydul geht über in Oxyd. Die Kohlensäure hat die Monoxyde, Kali, Natron, Kalk, Talkerde mit geringen, nicht in Betracht kommenden Mengen Eisenoxydul und Manganoxydul angezogen, während die Kieselsäure stark im Reste zugenommen hat.

2. Die Sesquioxyde des Bodens zeigen eine merkwürdige Abnahme im Vergleiche mit den Gehalten des Gesteines an Eisenoxyd und Thonerde. Soll man annehmen, dass dieselben ebenso wie die Monoxyde von kohlensaurem Wasser aufgelöst und fortgeführt worden sind? Oder liegt der Grund dieser Depression der Sesquioxyde des Bodens in einer relativen Vermehrung der Kiesels., welche sich allerdings schon bis zu einem gewissen Grade in den analytischen Daten ausspricht? Eine nähere Discussion der bei den Analysen erhaltenen Zahlen zeigt, dass die zweite Annahme die richtige ist, dass also in jedem Ackerboden der relative Gehalt an Quarz stetig zunimmt, u. zwar, wie es Verf. am wahrscheinlichsten macht, in Folge der vom Regen veranlassten Auswaschung des Bodens.

3. Alle drei Erden, die aus Grauwacke, Granit und Phyllit entstandenen, sind fruchtbare Erden. Es bestätigen dieselben also den Satz, dass zur Herstellung eines guten Ackerbodens, insofern derselbe blos als Wohnplatz und Vorrathsmagazin für die Wurzel der Pflanze angesehen wird, das einzige Glied: Quarz-Silicate, nothwendig ist, die übrigen drei Glieder aber: Chloride, Sulfate und Carbonate fehlen können, so lange man die zweite Frage nach der Gegenwart der erforderlichen Pflanzennahrungsmittel unberücksichtigt lässt.

4. Die Absorption steigt mit dem Grade der Verwitterung. Beim frischen Granit ist sie = 0, beim Phyllit = 2, bei der Grauwacke = 8.

5. Die Absorption steigt im Allgemeinen mit der Zunahme der aufgeschlossenen Silicatbasen, aber wie schon früher bei anderen Erden festgestellt worden, nicht consequent bezüglich einzelner aufeinander folgender Glieder. Beim Phyllit- und bei dem Grauwackenboden entsprechen unzweideutig die höchsten Absorptionen den grössten Quantitäten an aufgeschlossenen Silicatbasen, und umgekehrt die niedrigsten Absorptionen den kleinsten Mengen der letzteren.

6. Die Störungen des Gesetzes, dass die Absorptionen mit der Vermehrung der Quantitäten der aufgeschlossenen Silicatbasen zunehmen, haben, wenn nicht ganz, so doch zum grösseren Theile in der specifischen Löslichkeit des Gesteines ihren Grund. Der Granit giebt über diesen Punkt einiges Licht. Die specifische Löslichkeit ist die Löslichkeit des Urgesteines in Salzsäure von 5 p. c. Gehalt an HCl. Solche Säure löst nun schon vom unverwitterten gepulverten Granit 11,32 zu einer Zeit, wo das Mineral noch, man möchte sagen, glasig ist, und wo das Pulver davon noch gar keine Absorption besitzt. Nach und nach gehen die glasigen Sesquioxydsilicate in Thone über, welche absorbiren, während die Monoxyde zum Theil ausgewaschen und somit auch in den Verwitterungsproducten die aufgeschlossenen Silicatblasen verringert werden. Während derselben Zeit geht aber die Umbildung der wasserhaltigen Thone im Gesteine weiter und damit nimmt die Intensität der Absorption in einem fort zu, und so kommt es, dass schliesslich der Granit in den letzten Verwitterungsproducten bei nur 9,6 p. c. aufgeschlossenen Silicatbasen 41 Absorption hat, während er Anfangs bei 11,22 und 14 p. c. aufgeschlossenen Silicatbasen die Absorptionen = 0 und 8 bis 13 hat. Die Nr. 2 mit 12,64 aufgeschlossenen Silicatbasen und der Absorption = 30 u. Nr. 5 feinster Grus mit 12,1, also fast der gleichen Menge aufgeschlossener Silicatbasen und der Absorption = 40 deuten deutlich genug an, dass auf die Natur des in denselben enthaltenen Thones noch etwas

ankommt, je nachdem die erzeugten Thone eine grössere oder geringere Energie haben zu absorbiren, werden die einen die Absorption mehr als die anderen modificiren. Dass die Thone aber bezüglich der Energie der Absorption, welche nicht allein von der chemischen Mischung der Thone, sondern auch von ihrer Structur, namentlich von dem Grade ihrer Porosität und Auflockerung, abhängt, sehr verschieden sind, ersieht man aus allen bisher veröffentlichten Absorptionsbestimmungen.

7. Die Wassergehalte und der ganze Glühverlust steigen mit dem Verwitterungsgrade im Allgemeinen ebenso wie die Absorption. (Landw. Vers.-Stat. **24.** 225—51. Leipzig, agri-chemisches Laborat.)

Ueber die Schweissbarkeit des Eisens, von WEDDING. Vortrag gehalten im Ver. zur Bef. des Gewerbfleisses in Preussen. Die Frage der Schweissbarkeit tritt besonders jetzt wieder in den Vordergrund, nachdem durch das fast welterschütternde Ereigniss von THOMAS die Entphosphorung des Eisens in der Bessemer Birne durchgeführt ist, und somit die Hindernisse beseitigt sind, die bisher der allgemeinen Verwendung des Flusseisens noch entgegenstanden. Das einzige noch bestehende Hinderniss ist der wirkliche oder scheinbare Mangel der Schweissbarkeit des Flusseisens. Für den Handschmied ist gerade die Schweissbarkeit eine Grundbedingung, wenn sie auch in der Gross-Industrie die Sache anders gestaltet. Früher schweisste man z. B. die Radreifen, die auf den Eisenbahnschienen laufen, doch zeigten die Schweissstellen grosse Unhaltbarkeit; ein besonderer Fortschritt war es also in der That, als man das Flusseisen zu Hülfe nehmen konnte, bei dem gar keine Schweissstellen vorhanden sind. Man giesst einfach einen Ring von Flusseisen und walzt diesen auf einer Kopfwalze aus. Wenn nun auch für die Grossindustrie die Schweissbarkeit eine mehr oder minder untergeordnete Frage ist, so wird sie für den gewöhnlichen Betrieb der Schmiederei um so wichtiger. Es existiren verschiedene Theorien darüber, was eigentlich Schweissbarkeit sei; so von Prof. SCHERER in Freiberg, dann von einem Franzosen, der das Schweissen des Eisens ähnlich wie das Auseinanderfrieren des Eisens erklärt. Schliesslich geht die am meisten übliche Theorie dahin, dass das Schweissen eigentlich nichts weiter sei als die Ueberführung der Adhäsion in eine Cohäsion, also das Aneinanderhaften der einzelnen Theilchen in ein Zusammenhalten der Moleküle des Gesammtkörpers. Damit war aber eigentlich weiter nichts gesagt, als dass die Schweissstellen im fertigen Eisen nicht mehr existirten. Beobachtet man nun die übliche Art der Schweissung, so wird dieselbe bewirkt, indem man zwei vollkommen metallische Oberflächen der betreffenden Stücke herzustellen sucht, und nun die Verbindung eintreten lässt. Man glaubte, dass dann eine solche Homogenität einträte, dass das Stück eher in seinen Molekülen auseinander gerissen werden könnte, als an jener Schweissstelle. Eingehende Versuche haben jedoch diese Annahme keineswegs bestätigt; z. B. hat man Flusseisen, welches nach dem neuen Entphosphorungs-Verfahren gewonnen war, genommen, es zusammen geschweisst und scheinbar eine vollkommene Homogenität erzeugt; bog man es aber wiederholt um 180°, so lösten sich die Schweissfugen und zeigten fast gar keinen Zusammenhang mehr. Bedeutend bessere Resultate wurden aber bei Eisen aus dem Puddelofen erzielt: wenn man z. B. einen Doppel-T-Träger oder ein Blech durch Schweissung von verschiedenen Luppen herstellte, so fand man bei den Festigkeitsproben zwar auch Schweissfugen, die sich ein wenig trennen, doch sie lösten sich nie so leicht wie jene. Da tritt denn die Frage heran, woher kommt es, dass das Eisen aus dem Puddelofen gut schweisst und jenes nicht? Diese Frage zu lösen, ist also von besonderer Wichtigkeit für die gesammte Industrie und beantragte daher der technische Ausschuss durch den Redner: „Hüttenwerke, die Fluss- und Schweisseisen herstellen, sollen um Zusendung von Eisenproben ersucht werden, die durch den Bessemer-, Siemens-, resp- Puddelprocess erzeugt sind, möglichst mit verschiedenem Gehalte an Phosphor, Kohlenstoff u. Silicium; diese Proben sollen einem geschickten Schmied zur Schweissung übergeben werden, um alsdann, hinsichtlich der Festigkeit ihrer Schweissungsnähte, sowie in Bezug auf ihre chemische Zusammensetzung untersucht zu werden." Dieser Antrag wurde von Seiten des Vereins angenommen. (Ind.-Bl. **17.** 33. 29. Jan. Berlin.)

Alkaloide des normalen Bieres von V. GRIESSMAYER. Wiederholt ist im Biere ein dem Colchicin ähnlicher Körper aufgefunden worden, und nimmt Vf. hieraus Veranlassung, darauf aufmerksam zu machen, dass er schon vor vier Jahren im Hopfen ein Alkaloid — Lupulin — und in vielen Hopfensorten noch ein zweites Alkaloid — Trimethylamin — nachgewiesen habe. Vf. hat nun das Lupulin aus mehreren Münchener Bieren von tadelloser Beschaffenheit isolirt und theilt zu dessen Charakterisirung Folgendes mit:

Das *Lupulin* ist flüssig, hat einen penetranten, betäubenden Geruch, reagirt stark alkalisch und besitzt einen laugenhaften, Ekel erregenden, lange anhaftenden, aber nicht bitteren Geschmack. Bromdämpfe, die man darauf fallen liess, erzeugten zunächst eine weisse, dann schwefelgelb werdende Färbung. Concentrirte Schwefelsäure gab eine schmutziggrüne, bald rothbraun werdende Färbung. Phosphormolybdänsäure erzeugte einen zunächst weissen, dann dicken, gelben Niederschlag; versetzt man denselben vorsichtig mit Ammon, und schüttelt langsam mit dem Uhrglase, so erhält man einen dicken, grünen Niederschlag, der von einer blauen Zone umschrieben ist; setzt man mehr Ammon zu, und schüttelt stärker, so erhält man einen blauen Niederschlag, der sich bei Ueberschuss von Ammon zu einer blauen Flüssigkeit löst. Durch Zusatz von Säuren wird diese Flüssigkeit grün. In ähnlicher Weise verläuft die Reaction, wenn man statt Ammon Kalilauge nimmt, doch beobachtete

Vf. bei Anwendung eines Ueberschusses von Kali fast vollständige Entfärbung der Flüssigkeit, in der nur noch einige blaue Flocken schwammen.

Coniin, mit welchem das Lupulin auch im Geruche Aehnlichkeit hat, sowie (nach Dragendorff) Colchicin geben ähnliche Reactionen. Es ist daher die äusserste Vorsicht geboten, wenn man ein Bier auf Alkaloide prüfen will. (Z. f. anal. Chem. **19.** 105—6. Jan.)

Neue Darstellungsmethode von Alaun-Gyps oder Stuck, v. Landrin. Es ist bekannt, dass die besonders in England fabricirten Stucke die Eigenschaft haben, mit Wasser angerührt, erst in 12 bis 16 Stunden fest zu werden und dabei eine ausserordentliche Härte zu erlangen. Sie lassen sich auch künstlich färben (mit Russ, Ocker, Kupferoxyd, Chromgelb u. s. w.) und poliren, so dass sie das Aussehen des schönsten Marmors zeigen. Die Frage ist nun, wie wird ein solcher Stuck (oder alaunirter Gyps) fabricirt? Die Lehrbücher der Chemie geben an, dass der Gyps zuerst einfach gebrannt, sodann einige Minuten mit einer Lösung, die etwa 10 p. c. Alaun enthält, getränkt und schliesslich zum zweiten Male bis zur dunkeln Rothgluth gebrannt wird. Der Vf. hat nun kürzlich die Bedingungen dieser Fabrication genau untersucht und ist auf Grund derselben zu einer wichtigen Aenderung in der Darstellung der Stucke gekommen. Er legte sich die Frage vor wie kann Alaun, auf Gyps einwirken? Er unterwarf die englischen Stucke einer chemischen Analyse und fand, dass dieselben fast aus chemisch reinem Gyps, d. h. aus schwefelsaurem Kalk, bestanden und also aus dem Alaun weder Kali noch Thonerde aufgenommen hatten. Das Wirksame im Alaun konnte also nur die Schwefelsäure sein, und zwar in der Weise, dass der im rohen Gypssteine häufig als Verunreinigung vorkommende kohlensaure Kalk eben durch die Schwefelsäure des Alauns in schwefelsauren Kalk, d. h. ebenfalls in Gyps, umgeändert war. Es lag daher nahe, statt des Alauns eine gewisse Quantität Schwefelsäure bei der Darstellung der Stucke anzuwenden. Vf. stellte deshalb folgenden Versuch an: Er nahm gebrannten Gyps, tauchte ihn während einiger Minuten in sehr verdünnte Schwefelsäure, liess abtropfen, und brannte dann die Masse bei dunkler Rothgluth 2 bis 3 Stunden lang. In allen Fällen, wo die Schwefelsäure in hinreichender Menge angewendet war, um den als Verunreinigung vorhandenen kohlensauren Kalk völlig zu zersetzen, erhielt man Stucke, welche mit Wasser sehr langsam (in 10 bis 12 Stunden) fest wurden und dann eine grosse Härte nebst allen übrigen Eigenschaften guter Stucke zeigten. Da so das Experiment die Vermuthung des Vfs. bewahrheitet hatte, so blieb nur noch der letzte Schritt übrig, nämlich die Operationen in eine einzige zu vereinen, d. h. den rohen Gyps mit Schwefelsäure zu tränken und dann nur ein Mal zu brennen. In der That war der Erfolg ein höchst befriedigender. Die neue Methode, Alaungyps oder Stuck darzustellen, ist also folgende: Man tränkt den rohen Gyps etwa $^1/_4$ Stunde in Wasser, welches 10 p. c. Schwefelsäure enthält, lässt sodann abtropfen und brennt ihn schliesslich nur ein Mal. Der so gebrannte Gyps ist vollständig weiss (nicht grau wie viele Stucke), wird langsam fest und erlangt eine grosse Härte, vorausgesetzt, dass jeder Ueberschuss der Schwefelsäure, die sehr hygroskopisch ist, durch hinreichend hohe Temperatur verjagt war. (Keramik; Polyt. Notizbl. **35.** 23—24. Ende Januar.)

Tournanteöl (Huile tournante) ist eine Sorte Olivenöl, welches durch einen grossen Gehalt an Extractivstoffen leicht durch Alkalien, namentlich durch kohlensaures Kali, in eine Art Emulsion übergeht, welche Emulsion sich nicht mehr scheidet. Um zu probiren, ob ein Olivenöl die Eigenschaft besitzt, als Huile tournante verwendet zu werden, emulgirt man 1 Theil Oel mit 36 Theilen Natronlauge von 25° B. Ist nach 5 bis 6 Stunden das Gemisch homogen geblieben, ohne dass Oel an die Oberfläche steigt, so ist das Oel brauchbar. Ausserdem ist es bekannt, dass der Zusatz von 2 Eidottern auf 1 Liter Oel jedem Baumöle die Eigenschaft des Huile tournante geben kann. Dieses Huile tournante ist besonders in der Türkisch-Roth-Färberei gebräuchlich, es ist die sogenannte Oelbeize. Man hat auch gefunden, dass durch Zusatz von 5 bis 15 p. c. Oelsäure ein Olivenöl- und sogar auch Rüböl-tournante hergestellt werden kann. Das gewöhnliche Huile tournante ist aus Olivenrestern gewonnen, welche ein Oel liefern, das zum Speisen und auch zum Schmieren untauglich ist. Diese Rester werden stark mit Wasser aufgebrüht und liegen gelassen. Durch die erfolgende Gährung zersetzt sich ein Theil des Oeles in Glycerin und Oelsäure; gleichzeitig machen sich verschiedene Extractivstoffe frei, welche alle zusammen das Oel zu einem „Huile tournante" machen. (Chemik. Ztg.; Polyt. Notizbl. **35.** 31. Ende Januar.)

Hektographentinte nach E. Störmer. 5 Thle. Anilinpigment, 5 Thle. Alkohol, 5 Thle. arabische Gummilösung und 35 Thle. Wasser werden im Glaskolben bis zur Lösung erwärmt und dann die Tinte nach 24 Stunden durch Flanell oder Baumwolle durchgeseiht. Diese Procedur ist unerlässlich, da sich kleine Mengen des Farbstoffes ausscheiden und hierdurch einestheils die Federn verschmieren, anderentheils den Copien ein übles Ansehen ertheilen. Besonders kann der Vf. bezüglich der hier zu wählenden Anilinfarben das Violet de Paris von Poirrier empfehlen, welches von der Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrication in Berlin eben so ausgiebig und noch preiswerther hergestellt wird, als das französische Fabrikat. (Pharm. Z.; Polyt. Notizbl. **35.** 31. Ende Januar.)

Extract- und Aschengehalt der Weine. Nach Kayser (Corr.-Bl. d. Ver. anal. Chem. **2.** 7) beträgt das Verhältniss der Aschenbestandtheile zum Extract des Weines 1 : 10; mit

geringen Schwenkungen. — Nach E. WAGENMANN haben, wie W. LENZ berichtet, sicilianische Weine ein Mittel 8,442 p. c. Extract, 0,363 p. c. Asche (Verh. 1 : 23); steiermärker Weine 3,730 p. c. Extract, 0,165 p. c. Asche (Verh. 1 : 23); elsässer Weine 1,784 p. c. Extract, 0,225 p. c. Asche (Verh. 1 : 7,9). (Z. f. anal. Chem. **19.** 102. Januar.)

Patente: P. SCHWING in Barmen. *Saladinkaffee.* Dämpfen von Mais 4—5 Tage lang bei 60 °, Trocknen, Rösten, Mahlen des gekeimten Kornes. (D. P. 7513. v. 26. September 1878. — K. und TH. MÖLLER in Kupferhammer. *Reinigung der Abfallwässer.* Versetzen mit Kalkmilch, Absetzenlassen, Einpressen von CO_2-haltiger Luft in die geklärte Flüssigkeit, welche so den Rest der organischen Substanzen abgeben soll. (D. P. 7014. v. 20. August 1878.) — L. BRUMLEN in Eisenach. *Fabrication von Bleiweiss.* Abänderung des Grüneberg'schen Verfahrens: Einwirkung von Luft und Kohlensäure auf gekörntes Blei und Essigsäure in einem rotirenden Cylinder. (D. P. 1074. 18. August 1877.) — R. MÜLLER und H. BÖCKEL in Schönebeck. Verfahren zur *Gewinnung von Jod und Brom.* Die Jod und Brom haltige vorgewärmte Flüssigkeit rieselt durch einen Absorptionsthurm herab, und begegnet einem aufsteigenden Chlorstrom. Das oben austretende Jod und Brom wird condensirt. (D. P. 7743. v. 12. September 1878.) — W. KELBE in Karlsruhe. *Reinigung von Retinol.* Das von der Destillation des Colophoniums kommende Harzöl wird mit Natronlauge gekocht und das „Retinol" durch Wasser abgeschieden. (D. P. 7639. v. 9. Oct. 1878.) — CHRIST. HEINZERLING in Biedenkopf. *Mineralgerbung.* Dazu dienen folgende Stoffe: 1. Alaun, 2. Zinkstaub zur Abscheidung amorpher Thonerde aus demselben, 3. Chromate, die eigentlichen Gerbstoffe, 4. Baryt- und Bleisalze, 5. event. Blutlaugensalz. (D. P. 5298. v. 3. November 1878.) — J. C. GLASER, Berlin. *Herstellung von Futtermitteln* aus Lupinen durch Entbittern. (D. P. 6175. v. 10. Nov. 1878.) — WALTER JEYES, Birmingham. *Antiseptisches und conservirendes Mittel.* 100 schweres Steinkohlentheeröl, 89 Harz, 60 Aetznatron von 30 ° B., 20 Pflanzenöl oder Anthracen oder Naphtalin. (E. P. 5249. v. 23. Dec. 1878.) — THOM. A. DOWLING und JOHN HARDMAN, Newjork. *Conservirung v. Holz.* Erhitzen und Wiedererkalten unter starkem Druck. (E. P. 5211. v. 19. December 1878.)

Inhalt: Amato, D., u. P. Figuera, Gasanalyse 170. — v. Babo, Bildung von Wasserstoffsuperoxyd 162. — Böttger, R., Bildung von Wasserstoffsuperoxyd 162. — Brumlen, L., Fabrication von Bleiweiss 176. — Delafontaine, M., Neue im Gadolinit u. Samarskit aufgefundene Elemente 164. — Dellfs, Verh. des Schwefelwasserstoffes gegen die Salze schwerer Metalle 162. — Dowling, Thom. A., u. John Hardman, Conservirung von Holz 176. — Dujardin, Giftige Wirkungen des Alkohols 172. — Eder, Jos. M., Zusammensetz. des Pyroxylins u. Formel der Cellulose 170. — Eder, J. M., u. L. Meyer, Best. von Eisenoxydul neben Eisenoxyd bei Gegenwart von organischen Säuren 171. — Erlenmeyer, E., u. S. C. Passavant, Nitrile aus Blausäure u. Aethylaldehydammoniak 167. — Fahlberg, C., u. M. W. Iles, Prioritätsansprüche in Bezug auf Best. des Schwefels 171. — Glaser, J. C., Herstellung von Futtermitteln aus Lupdine durch Entbittern 176. — Graebe, C., u. H. Caro, Acridin 169. — Griessmayer, V., Alkaloide des normalen Bieres 174. — Gustavson, S., Ueber in Gegenwart von Aluminiumchlorid u. Aluminiumbromid verlaufende Reactionen 166. — Gutknecht, H., Nitrosoäthylmethylketon 166. — Hazard, J., Bildung der Ackererde durch Verwitterung 173. — Heintz, W., Existenz des Acetonins 166; Verh. des Triacetonamins zu Jodäthyl 166. — Heinzerling, Christ., Mineralgrabung 176. — Herth, Rob., Synthese des Biguanits 170. — Hoogewerff, S., u. W. A. van Dorp, Carbonsäuren des Pyridins 169; Tricarbopyridinsäure aus den Chinaalkaloiden 169. — Hutchinson, Chr. Cl., Best. von Cadmium bei Gegenwart von Zink 172. — Jahn, H., Einw. von Phosphoniumjodid auf Schwefelkohlenstoff 161. — Jeyes, W., Antiseptisches u. conservirendes Mittel 176. — Kayser, Extract- und Aschengehalt der Weine 175. — Kelbe, W., Reinigung von Retinol 176. — Köhler, H., Aethylirte Mercuraminverbindungen 166. — König, J., Quantitative Best. des in Wasser gelösten Sauerstoffes 171. — Königs, W., Ueberführung von Piperidin in Pyridin 169. — Koudelka, J., und B. Drehkovsky, Gummiarten 170. — Landrin, Neue Darstellungsmethode von Alaun, Gyps oder Stuck 175. — Lenz, W., Butterprüfung 172. — Mactear, J., Best. der salpetrigen u. Untersalpetersäure im Bleikammerprocess 171. Best. des Kohlensäuregehaltes der Luft 171. — Menschutkin, N., Structur der Sorbinsäure u. der Hydrosorbinsäure 166; Aetherificationen der ungesättigten einbasischen Säuren 166. — Merz, V., u. J. Tibiricá synthetische Beschaffung der Ameisensäure 166. — Michaelis, A., u. P. Becker Phenylborchlorid, u. Valenz des Bors 166. — Möller, K., u. Th., Reinigung der Abfallwässer 176. — Müller, R. u. H. Böckel, Gewinnung von Jod und Brom 176. — Mulder, E., Zur Kenntniss der Ureide 170. — Naumann, Alex., Best. des Chlors im Chloralhydrat 171. — Püttbach, W., Molybdänacichloride 165. — Schmidt, Herm., Darst. des neutralen Essigsäure-Glycerinäthers 166. — Schrödter, H., Uebereinstimmung der Sauerstoffstere 5, 4 mit der Chlor-, Brom- u. Jodstere. — Schunk, E. u. H. Römer, Erkennung des Alizarins des Isopurpurins u. des Flavopurpurins 172. — Schwarz, H., gefärbte Derivate des Orcins 170. — Schwing, P., Saladin-Kaffee 176. — Skraup, Zd. H., Die dritte Pyridinmonocarbonsäure 169. — Störmer, E., Hektographentinte 175. — Svoboda, M., Ueber das Stärkemehl 169. — Tanatar, S., Reindarstellung der Dioxyfumarsäure 166; Maleïnsäure u. Aepfelsäure aus α-Dibrompropionsäure 166. — Thomsen. Jul., Bildungswärme des Kupferchlorürs 161; Bildungswärme des Cyans 161. — Tournanteöl, 175. — Vogel, H. W., Spectroskopische Notizen 170. — Vogel, Erkennung verdorbenen Mehles 170. — Wagemann, E., Extract u. Aschengehalt der Weine 176. — Wedding, Schweissbarkeit des Eisens 174. — Weidel, H., u. G. L. Ciamician. Studien über den animalischen Theer 166. —

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

APR 13 1880

No. 12. **Chemisches Central-Blatt.** 24. März 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

HARVARD COLLEGE LIBRARY.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

Wahl, *Perbromirung höherer Paraffine.* Da das normale Hexan relativ leicht in Perbrombenzol übergeht, so könnte wohl geeignetes Dodekan Perbromdiphenyl liefern. Als eine event. taugliche Substanz erscheint das Dihexyl aus dem Jodür des Methylbutylcarbinoljodürs. Das Jodür reagirt leicht mit Natrium, wobei eine Mischung von Hexan und Dodekan (ungefähr im Verhältniss von 3 : 2) entsteht. Letzteres hat die allgemeinen Eigenschaften der Paraffine, siedet bei 198° (corr.) und wird von Brom leicht angegriffen. Ein sehr ähnlicher und vielleicht derselbe Kohlenwasserstoff ist übrigens schon von Schorlemmer (Ann. 161. 375.) als Nebenproduct aus dem β-Hexyljodür durch Zink und Salzsäure erhalten worden. (Ber. Chem. Ges. **13**. 210. 9. Febr. [1.* Dec. 1879.] Zürich.)

Wilhelm v. Müller, Ueber *Hydroxyvaleriansäuren* und *Angelicasäuren*. (Lieb. Ann. **200**. 261—85. C.-Bl. 1878. 69. 690.; 1879. 161. 420. 630.)

Johann Rosicki, Darstellung der *Isobernsteinsäure*. Propionsäure wird nach der Vorschrift von Friedel und Machuca in α-Monobrompropionsäure übergeführt, und aus dieser durch einstündiges Kochen mit wässerigem Cyankalium (1 Th. Brompropionsäure und 2 Th. Cyankalium in 4 Th. Wasser gelöst) die entsprechende Cyanpropionsäure erhalten. Aus letzterer wird dann in üblicher Weise die Isobernsteinsäure gewonnen. — Die Ausbeute beträgt bei Anwendung dieser Methode etwa die Hälfte vom Gewichte der angewandten Propionsäure. (Ber. Chem. Ges. **13**. 209. 9. Febr. [1.* December 1879.] Zürich.)

G. Bertoni, Ueber die *Umwandlung des Hydroxylamins in salpetrige und Salpetersäure*. Werden verdünnte Lösungen von Hydroxylaminsalz durch Kaliumpermanganat oder durch Chromsäure oxydirt, so entwickelt sich Stickstoff und etwas Stickoxydulgas und die neutralisirte Lösung enthält Nitrit und Nitrat. Wird die Oxydation in alkalischer Lösung vorgenommen, so bildet sich relativ mehr Nitrit. Die Oxyde der edlen Metalle werden durch Hydroxylamin leicht reducirt, ebenfalls unter Bildung von salpetriger Säure. Auch die rothen Blutkörperchen werden durch die Base desoxydirt und sie wirkt deshalb auf den Organismus als heftiges Gift. (Gazz. chim. Ital. **9**. 571—74. Dec. 1879. Mailand.)

H. F. Morley, Ueber *methylirte Dioxäthylenamine*. Durch Einwirkung von Mono- und Dimethylamin auf Chlorhydrin erhielt Vf. das salzsaure *Methyloxäthylenamin* $HO.C_2H_4—O—C_2H_4.N(CH_3)H.HCl$, resp. das salzs. *Dimethyloxäthylenamin* $HO.C_2H_4—O—C_2H_4.N(CH_3)_2$. (Ber. Chem. Ges. **13**. 222—24. 23. Februar Berlin.)

G. Bertoni, Ueber *Darstellung von Hydroxylamin*. Das Product der Einwirkung von Nitrat, Zinn und Salzsäure wird mittels Bleioxyd oder Bleiweiss von Zinn und Salzsäure befreit, nach mehrtägigem Stehen das gelöste Chlorblei durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit eingedampft und aus dem Salzrückstande das Hydroxylamin nach der Angabe von Lossen extrahirt. (Gazz. Chim. Ital. **9**. 569—70. December 1879. Mailand.)

E. Drechsel und **Richard Kräger**, Beiträge *zur Kenntniss des Cyanamids*. II. Abth. (vgl. **77**. 659.) Darstellung des Cyanamids (aus cyansaurem Kali und aus Rhodanammonium); Bildungsweisen des Cyanamids; Ueberführung des Cyanamids in andere Cyanverbindungen; Constitution des Cyanamids. (Journ. pr. Ch. [N. F.] **21**. 77–97. 5. Januar [Nov. 1879.] Leipzig.)

L. Schreiner, Ueber die Producte der *Reaction von Chlorkohlensäure-Aether auf einige Aminbasen.* Mit Methylamin wurde *Methylamidoameisensäureäther* $(CH_3.HN).COOC_2H_5$ Siedep. 170° erhalten. Analog wurden dargestellt: *Aethyl-* (175—176°), *Propyl-* (186°), *Dimethylamidoameisensäureäther* (139—140°). Es ist auffallend: 1. dass alle vier neuen Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur Flüssigkeiten darstellen, während doch die Urethane feste, gut krystallisirende Körper sind; und 2. dass der Dimethylamidoameisensäureäther einen niedrigeren Siedepunkt zeigt, nicht allein als die Aethyl- und die Propylverbindung, sondern selbst als der Monomethylamidoameisensäureäther. Es erinnert diese Erscheinung an andere bekannte Thatsachen, die Vf. in einer früheren Arbeit (**79**. 500) bereits besprochen hat. (Journ. pr. Chem. [N. E.] **21**. 124—26. 5. Januar [Nov. 1879.] Tübingen, Schlosslaboratorium.)

H. Hager, Ueber das *Rothwerden der Carbolsäure.* Bekanntlich beobachtet man häufig, dass die farblose Carbolsäure nach einiger Zeit der Aufbewahrung röthlich bis roth wird, während dieselbe Säure in einem anderen Gefässe ihre Farblosigkeit bewahrt. Die Ursache dieses Rothwerdens ist bisher noch nicht erkannt worden. Der Chemiker Finzelberg in Andernach am Rhein theilte dem Vf. in einem Schreiben mit, dass ihm die Masse des Glases des Aufbewahrungsgefässes mit dieser Rothfärbung im Zusammenhange zu stehen scheine. Man findet nämlich eine und dieselbe Säure in dem einen Gefässe farblos, in dem anderen roth.

Des Vfs. Carbolsäurevorrath, aus farblosen Krystallen bestehend, entstammte der Schering'schen Fabrik und stand ungefähr ein Jahr hindurch unberührt in dicht geschlossenem Gefässe. Dann entnahm er davon einige Male kleine Mengen. Im Juli oder August 1879 wollte er mit Carbolsäure experimentiren. Da fand er die Säure bestehend aus einer farblosen krystallinischen Masse und einer rothfarbigen Flüssigkeit. Letztere decantirte er, den Krystallbrei mit etwas kaltem Wasser schnell nachwaschend. Dieser Umstand, den einen Theil der Säure farblos, den anderen rothfarbig anzutreffen, verleitete ihn zu der Ansicht, dass die Ursache der Färbung nicht ursprünglich in der Säure vorhanden gewesen sein könne, denn sonst hätte ja die ganze Masse der Säure die rothe Färbung zeigen müssen. Das Gefäss hatte einen Glasstopfen und ein solcher ist gewöhnlich nicht geeignet, einen luftdichten Schluss zu ermöglichen. Damit kam er auf die Vermuthung, dass wohl atmosphärische Einflüsse die Ursache der Färbung sein könnten, und zunächst dachte er an den Ammongehalt der Luft. Aus der rothen decantirten Säure hatten sich nach mehreren Monaten in der Winterkälte wiederum farblose Krystalle abgeschieden. Diese sammelte man, liess sie in der Wärme flüssig werden, füllte zwei Fläschchen damit, das eine dicht, das andere locker verschliessend, und stellte beide unter eine Glasglocke, dazu ein 6,0 schweres Stück Ammoncarbonat legend. Nach Verlauf von 14 Tagen war die Säure in dem dicht geschlossenen Glase noch krystallinisch starr und farblos, in dem nicht dicht geschlossenen Glase zu $^3/_4$ der Masse krystallinisch und farblos, zu $^1/_4$ flüssig und dunkel rothfarbig. Das Gewicht hatte sich (bei 20,5 Säure) um 1,68 vermehrt.

Dieses Resultat deutete zunächst auf eine hygroskopische Eigenschaft der krystallisirten Säure und liess die Ursache des Rothwerdens in einer Ammongasresorption erkennen, denn Aetznatron entwickelte reichlich Ammongas.

Hiernach wäre also eine Aufbewahrung der reinen Carbolsäure in dicht geschlossenen Gefässen hauptsächliche Bedingung, und das Einfüllen und Umfüllen der geschmolzenen Säure muss in möglichst ammonfreier Luft vorgenommen werden.

Ob nun der Ammongehalt an und für sich, vielmehr aber ein Ammonnitritgehalt der Luft die wahre Ursache des Rothwerdens sei, war nun noch zu untersuchen. Den oben erwähnten Versuch stellte Vf. nun in der Weise her, dass es ein 2,0 schweres Stück Ammoncarbonat und ein Fläschchen mit 0,5 Quecksilber und 2,0 officineller verdünnter Salpetersäure dazu stellte. Schon am dritten Tage stellte sich nun die Rothfärbung sichtlich ein. Hiernach scheint der Ammonnitritgehalt der Atmosphäre das Rothwerden der Carbolsäure vorzugsweise zu veranlassen. (Pharm. C.-H. **21**. 77—78. 4. März.)

Sarauw, Ueber *gebromte Chinone.* Vf. erhielt durch Einwirkung von concentrirter Bromwasserstoffsäure auf festes Chinon eine Mischung von Mono- und Dibromhydrochinon. In Eisessig gelöstes Chinon scheint unter gewissen Verhältnissen nur Monobromhydroproduct zu liefern. Die Eigenschaften der beiden gebromten Hydrochinone stimmen im Wesentlichen mit den Angaben von Wichelhaus (**79**, 645) überein. Das Dibromchinon entsteht auch sehr ausgiebig bei der Wechselwirkung gleichmolecularer Mengen von Brom und Chinon, ferner beim Zusammenkommen von einem Molekül Hydrochinon mit zwei Molekülen Brom. Die Bromhydrochinone zeigen übrigens im Ganzen das Verhalten der Hydrochinone selbst. — Wird Bromanil mit Wasserstoffsäure erhitzt, so tritt freies Brom auf und entsteht das Tetrabromhydrochinon. (Ber. Chem. Ges. **13**. 209. 9. Februar [1.* December 1879.] Zürich.)

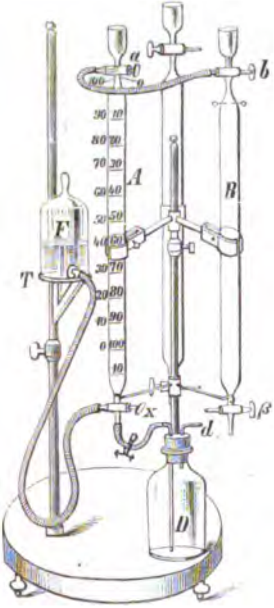


Fig. 1.

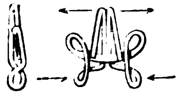


Fig. 2.

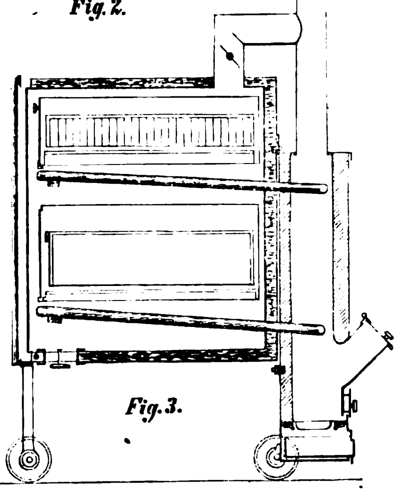


Fig. 3.

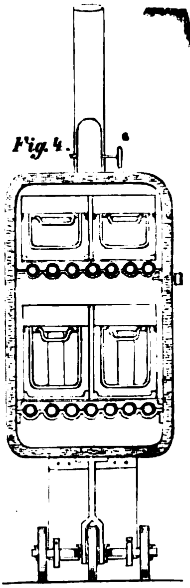
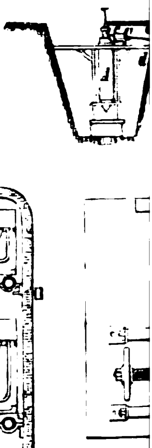


Fig. 4.



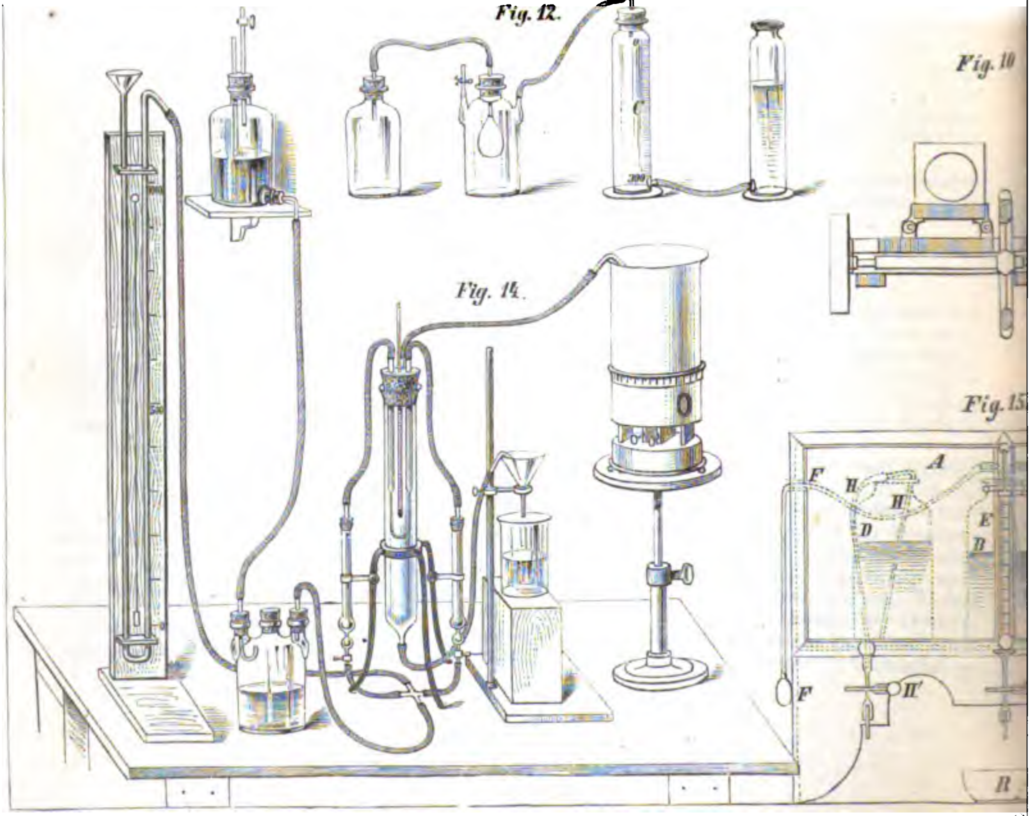


Fig. 12.

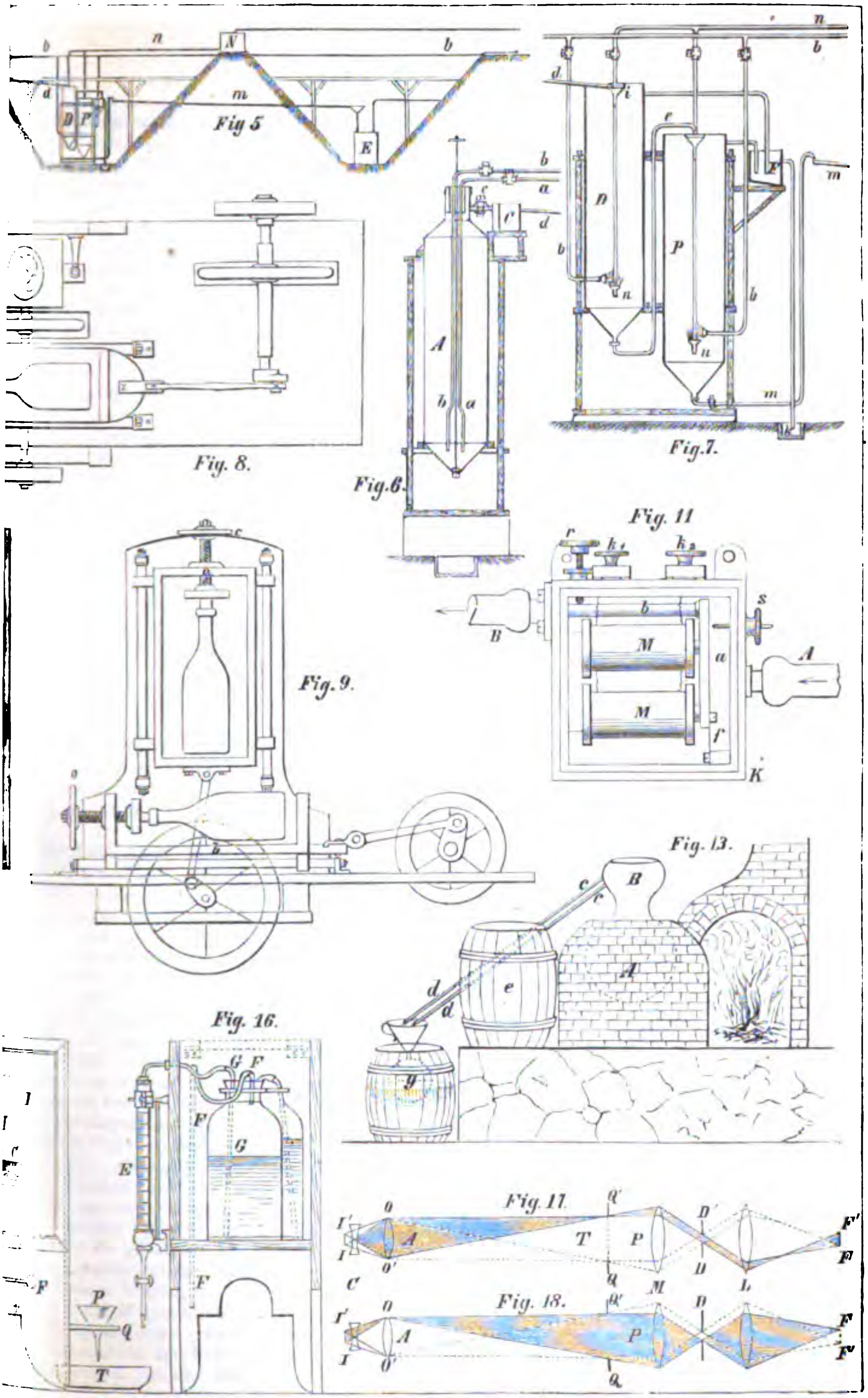
Fig. 14.

Fig. 10

Fig. 15

Gez. Eugen Strassberger, Leipzig.

Verlag von Leopo



s in Leipzig.

Druck von Metzger & Wittig, Leipzig.

Apparate

mit Abbildungen auf Tafel I. und II.

Apparat zur technischen Gasanalyse, von MAX LIEBIG. (Fig. 1. Taf. I.) Die hier-
i zur Verwendung kommende Bürette ist oben und unten mit Dreiweghähnen mit Längsbohrung
rsehen. Der Hahnschlüssel geht in eine rohrartige Verlängerung über, um an demselben ein
autschukröhrchen befestigen zu können. In der Verlängerung des Bürettenkörpers befindet sich
er dem oberen Hahne ein Trichteraufsatz, unter dem unteren ein Rohransatz. Die Bürette fasst
wa 105 bis 106 ccm (oder auch 56 ccm, welche in doppelt so viele Raumtheile bei $^1/_{10}$ Unter-
eilung zerlegt sind). Die Marke 0 oder 100 — je nachdem die Bürette mit auf- oder absteigen-
n Zahlen versehen ist — liegt unmittelbar am oberen Hahnschlüssel. Zwei oder mehr derartige
asbüretten sind an einem Stativ, wie es die Abbildung veranschaulicht, derart befestigt, dass eine
rehung der Büretten um die Stativsäule möglich ist, damit man jede einzelne zur bequemsten
andhabung bringen und bei der Ablesung dicht neben die Reagentienflasche *F* stellen kann. Letz-
re vertritt die Stelle der mit der Bürette communicirenden Röhre. Ausserdem ermöglicht der Bü-
ttenhalter, die Büretten zum Zwecke der Beschleunigung der Absorption abwechselnd horizontal
d vertical stellen zu können. Von den Reagentienflaschen *F*, welche je nach Bedarf auch andere
rm haben können, hat man so viele vorräthig, als Absorptionsflüssigkeiten zur Verwendung kom-
en; ausserdem eine mit Wasser gefüllte und vielleicht auch eine kleinere mit Quecksilber, falls
an dieses zur Absperrung der Gase verwenden will. Die mit den Reagentien gefüllten Flaschen
ben passend einen Fassungsraum von 400 bis 500 ccm. Die aus der Zeichnung ersichtliche Form
t gewählt, um das an der Bürette befestigte Schlauchende an den nicht in Gebrauch befindlichen
laschen über den Hals derselben ziehen und dadurch dieselben verschliessen zu können. Das
üllen der Flaschen erfolgt durch einen an den Schlauch befestigten Trichter. Die Flasche *D* dient
r Aufnahme der ausgenutzten Absorptionsflüssigkeiten. Dieselbe ist mit einem zweifach durch-
hrten Kautschukstopfen geschlossen, welcher zwei rechtwinkelig gebogene Glasröhrchen trägt.
ährend das bis auf den Boden der Flasche reichende Röhrchen durch einen Kautschukschlauch
ersehen mit Quetschhahn) mit dem Rohransatze der Bürette verbunden ist, ist am Rohre *d* ein
hlauchstück befestigt, welches mit einer kleinen gläsernen Wasserstrahlpumpe in Verbindung ge-
acht wird. — Ausführung der Analyse im Originale.

Der Apparat wird von FR. MÜLLER (H. GEISSLER's Nachfolger) in Bonn geliefert. (Polyt. J. **33**. 397—99. Anf. Sept. 1879.)

Quetschhahn, nach KNIES und H. v. JÜPTNER. Fig. 2. Taf. I. seitliche und vordere An-
cht. Dieser Quetschhahn hat bei sehr sicherem Schlusse und leicher Anfertigung noch den Vor-
eil, dass er von der Seite her über den Schlauch geschoben werden kann. (Oesterr. Zeitschr.
8. 34. 17. Jan.)

Apparat zum Desinficiren durch Hitze und Carbolsäure, von CARL v. THAN
d C. CROSS. (Fig. 3. und 4. Taf. I.) Zu den vor Kurzem (**79**. 729) beschriebenen Desinfections-
rsuchen diente der in Fig. 3 und 4 abgebildete Apparat. Er besteht aus einem kleinen, mit
hamotteziegeln ausgefütterten Blechofen, welcher mit Holzkohlen geheizt wird. Im oberen Theile
s Ofens sind in zwei horizontalen Reihen 14 Eisenröhren mit ihren kürzeren Enden in den Ofen
ineinragend angebracht. Diese Röhren sind zu $^1/_6$ ihres Volumens mit Wasser gefüllt und an
eiden Enden luftdicht zugeschweisst. Die Röhren liegen etwas gegen den Feuerraum geneigt und
gen mit ihrem längeren Theile in ein grosses Luftbad. Das Luftbad selbst hat doppelte Wände
s starkem Eisenbleche, deren Zwischenraum zur Verhütung des Wärmeverlustes mit Schafwolle
e ausgefüllt ist. In dem Luftbade sind oben zwei kleinere und unten zwei grössere dicht genie-
te Schränke befestigt. Auf dem Boden dieser Schränke befinden sich in kleinere Abtheilungen
theilte flache Pfannen zur Aufnahme der Carbolsäure. Ueber denselben ist in einen jeden der
hränke ein aus verzinntem Eisendrahte geflochtener Korb einzuschieben, welcher zur Aufnahme
r zu desinficirenden Gegenstände dient. Die Körbe selbst sind durch quer eingelegte Drahtnetze
mehrere Fächer getheilt, wodurch die Wärme schnell zu den schlecht leitenden Gegenständen
ingen kann. Nachdem die Gegenstände und die krystallisirte Carbolsäure hineingelegt worden
nd, verschliesst man die gut passende Thür der Schränke und die Doppelthüre des Luftbades.
un legt man auf den Rost des Ofens glühende Holzkohle und regulirt das Feuer so, dass wäh-
nd der ganzen Operation der Rost gerade bedeckt ist. Die strahlende Wärme der Kohle erhitzt
s Wasser der geneigten Röhren, welches verdampft, in dem in das Luftbad hineinragenden küh-
ren Röhrentheile wieder condensirt wird und dann zu dem Ofen zurückfliesst. Durch diesen un-
nterbrochenen Process wird durch die Condensationswärme des Dampfes das Luftbad in kurzer
eit auf eine jede gewünschte Temperatur bis über 200°C. erhitzt. Die Erwärmung ist eine sehr
leichmässige und man erleidet wegen der guten Isolirung kaum etwas Wärmeverlust. Die Carbol-
äure verdampft in den Schränken und durchdringt die darüber angebrachten Gegenstände vollkom-
en, ohne dass bei der präcisen Construction der Schränke erheblichere Mengen des Dampfes in

das Luftbad gelangten. Zur Beurtheilung der im Luftbade jeweilig herrschenden Temperatur: um ein Ueberhitzen zu vermeiden, dringt an der Seite des Luftbades ein Metallpyrometer ein, dem Vf. eine solche Einrichtung gegeben hat, dass, wenn die Temperatur 140°C. erreicht, der Zeiger des Pyrometers eine Feder aus sehr feinem Platinbleche berührt; hierdurch wird eine elektrische Glocke in Thätigkeit versetzt und macht durch lebhaftes Läuten den Heizer zu rechter Zeit aufmerksam. (Lieb. Ann. **198.** 277—78. Sept. 1879.)

Apparat zur Herstellung von Nitroglycerin, von C. Kurz (s. D. P. **79.** ...) (Fig. 5. 6., u. 7. Taf. I.) Vf. will dadurch alle Gefahr bei der Nitrirung des Glycerins beseitigen, dass er das gebildete Nitroglycerin fortwährend abführt, so dass immer nur geringe Mengen desselben sich in den verschiedenen Gefässen befinden. Das Gefäss *A* (Fig. 5 und 6) wird zunächst mit der aus Salpetersäure und Schwefelsäure bestehenden Mischsäure gefüllt; dann wird aus dem Behälter *B* durch das unten mit siebartigen Oeffnungen versehene Rohr *a* das Glycerin eingeführt, während gleichzeitig durch das Rohr *b* zur innigen Mischung und Abkühlung der Flüssigkeiten Luft eingepresst wird. Zur besseren Scheidung des aufsteigenden Nitroglycerins ist oben in dem Halse des Gefässes *A* ein durchlöcherter Thoncylinder angebracht, von dem aus das Nitroglycerin durch das Rohr *c* in den durch eine gelochte Wand in zwei Abtheilungen geschiedenen Behälter *C* abfliesst. Die hier abgeschiedene Säure geht nach *A* zurück, während das Nitroglycerin durch das Rohr *d* den Trichter *i* (Fig. 7) abfliesst und so dem aus dem Behälter *N* (Fig. 5) durch das Rohr *n* zugeführten und in dem Wassergefässe *D* aufsteigenden Wasser entgegengeht. Der durch das Rohr zugeführte Luftstrom befördert wieder die Mischung und Abkühlung. Das gewaschene Nitroglycerin geht durch das Rohr *e* zum zweiten Mischgefässe *P* und fliesst schliesslich durch das Rohr *m* zum Vorrathsbehälter *E* ab, während das Waschwasser zur Abscheidung des mitgerissenen Nitroglycerins zunächst in den Trog *F* und schliesslich in den Kanal *k* abfliesst. (D. Pat. Zusatz 8463 v. 22. Mai 1879.)

Nachdem die im Behälter *A* befindliche Mischsäure in Folge der Nitrirung der entsprechenden Menge Glycerin unwirksam geworden ist, wird sie durch ein Ventil oder einen Hahn am tiefsten Punkte des Gefässes oder auch durch einen Heber in den entfernt stehenden Behälter für Abfallsäure gelassen, wo sich das anhaftende Nitroglycerin abscheidet und abgenommen werden kann. Statt die Mischsäure so lange zu benutzen, bis sie unwirksam geworden ist, und sie dann durch neue zu ersetzen, kann man das Verfahren auch dahin abändern, dass gleichzeitig mit dem frischen Glycerin eine entsprechende Menge frische Säure ununterbrochen und zwar ebenfalls wieder in fein zertheilten Strahlen und in gleicher Höhe mit der Einströmung des Glycerins in den Behälter eingeführt wird. Die mit dem Nitroglycerin nun gleichzeitig oben abfliessende Säure wird vom Gefässe *C* aus getrennt abgeführt.

Wie Fig. 5. zeigt, ist die ganze Anordnung so getroffen, dass sowohl das Mischgefäss *A*, als auch die Waschgefässe *D*, *P* u. das Vorrathsgefäss *E* getrennt zwischen Erdwällen aufgestellt werden. Der beaufsichtigende Arbeiter bewegt sich oberhalb der Gefässe auf einer Laufbühne. Alle Zuführungs- und Entleerungshähne werden von oben gestellt. Bei Anzeichen zu starker Zersetzung kann namentlich das Gefäss *A* sofort in den darunter befindlichen Kanal entleert werden und der Arbeiter sich ausserdem mit einem Sprunge über die Wallkrone in Sicherheit bringen. Selbst eine Explosion aber kann bei der geringen Menge des in den Arbeitsgefässen befindlichen Glycerins keine sehr bedeutende Wirkung haben. (Polyt. J. **234.** 389—90. Dec. 1879.)

Ein neuer Schüttelapparat, von V. Schwarzenbach. (Fig. 8. 9. 10. Taf. I.) Ein kleiner Wassermotor ist an der Wand befestigt und setzt eine eiserne Welle in Rotation, an welcher sich einige Transmissionsscheiben befinden, deren Treibriemen sich zu denjenigen des Schüttelapparates begeben, um dort die beiden Träger *a* und *b* (Fig. 9.), ersteren in verticaler, letzteren in horizontaler Richtung in heftige Bewegung zu versetzen. Die Fig. 8. zeigt die Vorrichtung im Querschnitt, Fig. 10. in seitlichem Aufrisse. Mittels der beiden Schrauben *c*, *c* (Fig. 9.), welche an ihren innerhalb der Träger endenden Körpern Brettchen tragen, ist es möglich gemacht, Gefässe von sehr verschiedenen Dimensionen so zu befestigen, dass sie auch durch die heftigste Bewegung nicht hinausgeworfen werden können, immerhin bleibt es, für Glasgefässe wenigstens, zweckmässig, zwischen diesen Brettchen und die Gefässe noch dicke Filzplatten einzuschieben, wodurch ein viel festeres Anziehen der Schrauben gestattet wird. Durch Regulirung des Wasserzuflusses zum Motor kann man nach Belieben eine verticale und eine horizontale Schüttelbewegung erzielen. Ausgeführt wird der Apparat vom Mechaniker Steinemann in Bern. (Z. anal. Chem. **18.** Ergänzgsbd. 531—35.)

Scheibler's elektrischer Thermoregulator. (Fig. 11. Taf. I.) Derselbe ist überall da anwendbar, wo ein Raum oder eine Flüssigkeit durch brennbares Gas erwärmt wird. Das Gas strömt durch das Rohr *A* in einen vorn durch eine Glasplatte geschlossenen Kasten *K* und wird durch das Rohr *B* dem Brenner zugeführt. Das an das Rohr *B* sich anschliessende Rohr *b* tritt mit seiner Mündung so weit in den Kasten *K* hinein, dass es durch den Anker *a* vollständig verschlossen wird, wenn derselbe von seinem Elektromagnete *M M* angezogen ist. Der Strom wird dem Elektromagnete durch zwei Klemmschrauben k_1 und k_2 zugeführt. Ist der Stromkreis offen, sind also die Elektromagnetkerne unmagnetisch und ist der Anker nicht angezogen, so legt die Bet...

gungsfeder *f* den Anker *a* so weit nach rechts zurück, dass das Gas frei in *b* eintreten kann; eine Schraube *s* begrenzt das Zurückfallen des Ankers *a*. Damit nun aber selbst dann, wenn der Anker *a* die Röhre *b* verschlossen hält, immer noch so viel Gas durch *B* nach dem Brenner gelangen kann, als erforderlich ist, um das Verlöschen der Flamme zu verhüten und die Flamme eben noch (blau) brennend zu erhalten, ist in dem Rohre *b* ein kleines Loch angebracht, in welches die Stellschraube *r* von oben her entsprechend tief hineingeschraubt wird, so dass sie das Loch so weit als nöthig verschliesst und zwischen sich und der Rohrwand nur einen entsprechend schmalen Spalt übrig lässt.

In dem Gefässe oder Raume, welcher erhitzt werden soll, wird ein Thermometer angebracht, in dessen Kugel ein Platindraht eingeschmolzen ist und beständig mit dem Quecksilber in Berührung steht; oben ist in das Thermometer ein zweiter verschiebbarer Draht eingesetzt, welcher mit seiner Spitze von oben herab so tief gestellt wird, als die höchste zulässige Temperatur es verlangt; beide Drähte sind in dem Stromkreise der Batterie eingeschaltet, deren Strom von k_1 und k_2 aus durch *M* geführt wird. So lange nun die vorhandene Temperatur unter der höchsten zulässigen liegt, ist der Stromkreis zwischen den beiden Drähten offen und der Anker *a* wird von der Feder *f* an die Schraube *s* gelegt. Wird die höchste zulässige Temperatur erreicht oder überschritten, so schliesst das Quecksilber den Strom zwischen den beiden Drähten und der Anker *a* verschliesst die Röhre *b*. — Das Instrument war von W. Horn und Co. in Berlin auf der vorjährigen Berliner Gewerbeausstellung ausgestellt. (Polyt. J. **234.** 374—75. Dec. 1879.)

Ueber die Gehaltsermittelung gefärbter Säuren und einen einfachen Apparat zu diesem Zwecke, von F. Salomon. (Fig. 12. Taf. I.) Für gefärbte Säuren (Holzessig etc.) ist die Alkalimetrie kaum anwendbar. Des Vf's. Apparat bietet im Princip nichts Neues und die Ausführung der Versuche wird meist in analoger Weise vorgenommen, wie mit dem Scheibler'schen Calcimeter (**79.** 479); nur erlangt man durch Anwendung grösserer Substanzmengen und einfache Eliminirung des durch Absorption entstehenden Fehlers eine grössere Sicherheit in der Ausführung, als es bei dem letztgenannten Apparate möglich ist.

Das Zersetzungsgefäss ist mit dem zur Aufnahme des Dicarbonates oder auch der Säure bestimmten Gummicylinder und einem einfach durchbohrten Kautschukstöpsel versehen. Die dreihalsige Flasche trägt im mittleren Stutzen einen einfach durchbohrten Stopfen mit Glasrohr, dessen Oeffnung durch einen Gummiballon geschlossen ist. Ein mit Quetschhahn verschlossenes Gummirohr dient zur Ausgleichung des Gasdruckes; der Gummiballon dient zur Uebertragung des Luftdruckes auf den Messcylinder C, welcher mit einem Niveaurohre in Verbindung steht. Die Handhabung des Apparates ist einfach. Die Vorsichtsmaassregeln unterscheiden sich in Nichts von denen, welche bei der Anwendung des Scheibler'schen Apparates zu beachten sind. Ein Beispiel möge die Verwendbarkeit desselben erläutern helfen.

Bestimmung der Kohlensäure in kohlensauren Salzen. 0,5 bis 1,5 g der Verbindung werden in das Zersetzungsgefäss gebracht, der mit Säure gefüllte Cylinder eingesetzt und nach Entleerung des Gummiballon durch Einblasen in das mit Quetschhahn verschlossene Rohr der Stöpsel luftdicht geschlossen. Bei geöffnetem Quetschhahne wird dann durch Heben der Niveauröhre das Wasser auf den Nullpunkt von *C* eingestellt, hierauf der Quetschhahn geschlossen und durch Zurückstellen der Niveauröhre auf den Tisch an dem nach kurzem Sinken festen Stand der Wassersäule im Messcylinder der luftdichte Schluss des Apparates festgestellt. Sobald dies geschehen ist, bringt man durch leises Umschwenken des Entwickelungsgefässes die Säure zur Wirkung, schüttelt wiederholt, um die Kohlensäure möglichst vollständig auszutreiben, und liest zuletzt, nach Ausgleichung des Luftdruckes durch Einstellen der Niveaugleichheit, die entwickelten Cubikcentimeter Kohlensäure direct ab. Beobachtet man nun noch die während des Versuches herrschende Temperatur und den Barometerstand, so hat man alle zur Rechnung nothwendigen Daten.

Durch die Absorption eines Theiles der Kohlensäure von der im Entwickelungsgefässe zurückbleibenden Flüssigkeit entsteht jedoch ein Fehler, welcher nicht vernachlässigt werden darf. Scheibler bestimmte denselben zu 0,8 Volumproc. für seinen Apparat; doch unterliegt es keinem Zweifel, dass die durch Absorption bedingte Differenz je nach der angewendeten Menge von Säure verschieden sein muss und nicht unbedeutenden Schwankungen unterworfen ist. Dieser Fehler lässt sich durch das im Folgenden angegebene Verfahren leicht beseitigen. Bestimmt man nämlich die entwickelte Kohlensäuremenge in zwei Versuchen und nimmt man bei dem einen Versuche die doppelte Menge Substanz wie bei dem anderen, so müsste, wenn kein Fehler vorläge, genau die doppelte Menge Kohlensäure im zweiten Falle zur Entwickelung kommen. Nun wird aber in beiden Fällen eine bestimmte Menge Kohlensäure von der Entwickelungsflüssigkeit zurückgehalten. Dieser Betrag verdoppelt sich nicht bei dem zweiten Versuche; denn die Menge der absorbirenden Flüssigkeit bleibt ungeändert und in Folge dessen muss sich bei diesem ein Ueberschuss von Kohlensäure ergeben, indem für die zweite Hälfte der angewendeten Substanz die ganze Menge des Gases zur Entwickelung kommen wird. Beim ersten Versuche wurden z. B. Kohlensäure = 108 ccm entwickelt; bei Anwendung der doppelten Menge Substanz 220 ccm; folglich waren in beiden Versuchen 4 ccm Gas zu wenig entwickelt und die wahren Volume sind für den ersten Versuch = 112 ccm, für den zweiten aber 224 ccm.

Ausser dieser für die Absorption nöthigen Correction hat man noch einen anderen Umstand zu berücksichtigen, welchen auch SCHEIBLER besonders hervorhebt und der leicht zu grossen Irrthümern führen kann; es ist die Anwendung richtiger, mit dem Normalgewichte übereinstimmender Gewichte, von deren Brauchbarkeit man sich stets auch in dieser Richtung überzeugt haben muss, ehe man die hier beschriebene gasometrische Methode verwenden kann. Befolgt man alle angegebenen Vorsichtsmaassregeln, so wird man ohne Zweifel mit dem neuen Apparate zu sicheren Resultaten kommen.

Anwendung des Apparates zur Gehaltsbestimmung von Säuren. Für die Analyse von Säuren war es zunächst nöthig, ein geeignetes Salz aufzufinden, welches bei constanter Zusammensetzung eine leichte und gleichmässige Entwickelung der Kohlensäure ermöglicht und dessen Base mit den meisten Säuren lösliche Salze bildet. Das Natriumdicarbonat, welches VOHL (**78.** 54) und ebenso JEHN (**77.** 479) für diesen Zweck empfehlen, ist nicht gut zu verwenden, da selbst das krystallisirte Salz oft ein einfaches Carbonat enthält; dagegen entspricht das krystallisirte Kaliumdicarbonat dem Zwecke vollkommen, so dass man sich dieses Körpers mit bestem Erfolge bedienen kann. Die Idee, welche der Bestimmung der Säuren durch Gasometrie zu Grunde liegt, ist einfach und schon von JEHN an der eben angeführten Stelle zur Anwendung gebracht; sie beruht auf der Messung der durch die zu untersuchende Säure frei gemachten äquivalenten Kohlensäuremenge. Der Apparat, welchen JEHN anwendet, ist von MOHR beschrieben und lange bekannt; derselbe ist aber für nur einigermaasen genaue Bestimmungen wegen der mangelhaften Druckregulirung und des bedeutenden Verlustes an Kohlensäure durch Absorption nicht zu gebrauchen.

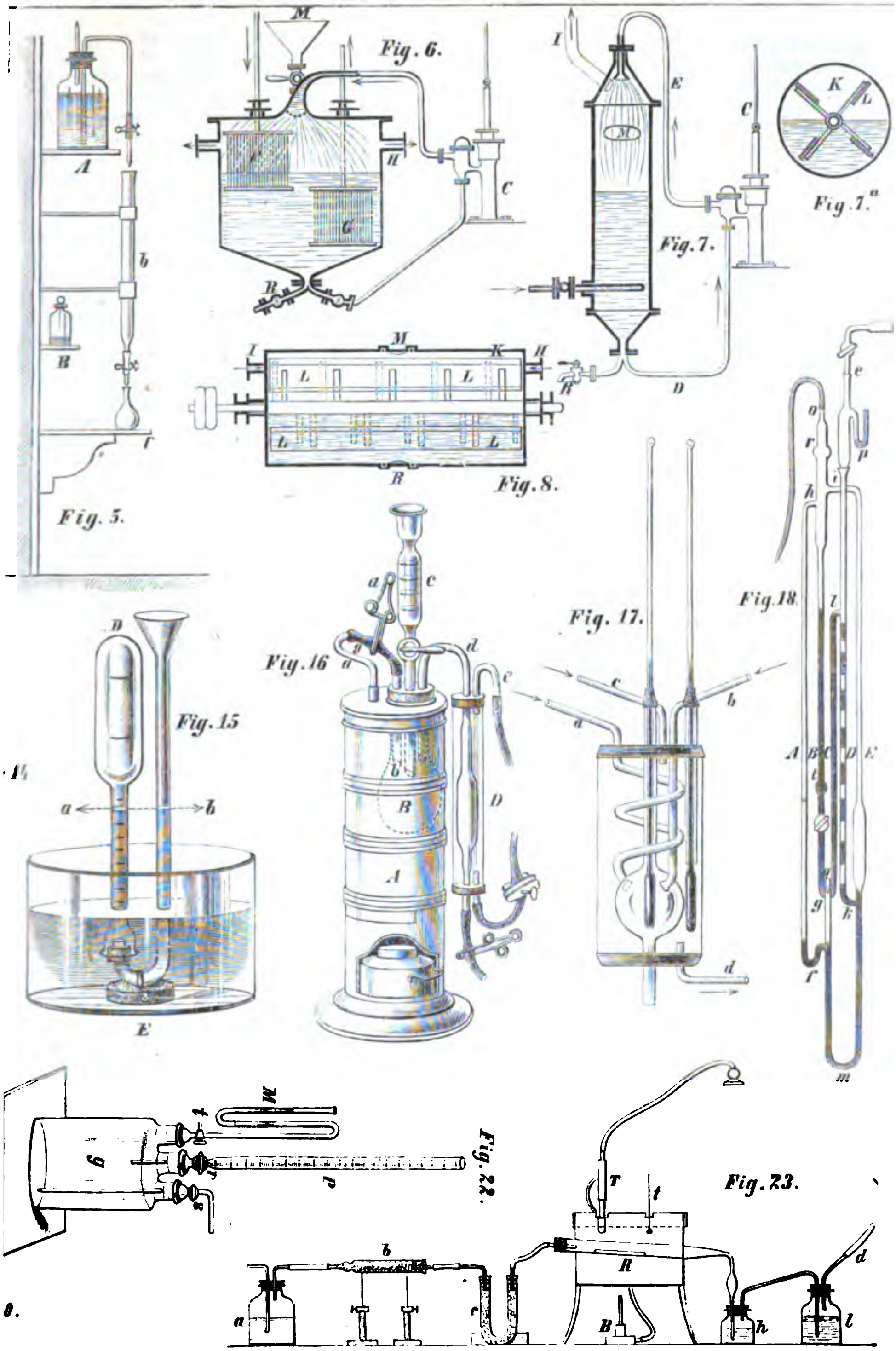
Um nun den Gehalt irgend einer Säure in obigem Apparate zu bestimmen, werden 2 g Kaliumdicarbonat in das Entwickelungsgefäss gebracht, 10 ccm der (wenn nöthig vorher verdünnten) Säure in das Zersetzungsgefäss eingetragen, das oben erwähnte Gefäss eingestellt und die Kohlensäure unter Berücksichtigung aller angegebenen Vorsichtsmaassregeln entwickelt. Nach Ausführung des Controlversuches mit 5 ccm der zu prüfenden Säure, welche mit 5 ccm Wasser verdünnt wurde, erhält man die zur Berechnung nothwendigen Angaben.

Eine Schwefelsäure z. B., welche annähernd normal war und zum Titriren benutzt wurde, sollte auf ihren Gehalt geprüft werden: 10 ccm derselben mit 2 g Dicarbonat entwickelten im Mittel von 2 Versuchen 220 ccm Kohlensäure bei 17°. 5 ccm Säure, 5 ccm Wasser und 2 g Dicarbonat gaben in zwei Proben je 108 ccm Kohlensäure bei 17°. Es waren demnach bei beiden Versuchen 220 − (2 × 108) = 4 ccm Kohlensäure zu wenig entwickelt und das Volum der Gesammtkohlensäure betrug 112 ccm für 5 ccm und 224 ccm für 10 ccm Säure. Das Gewicht von 1 ccm CO_2 bei 17° mit Berücksichtigung der Tension und bei 760 mm Druck ist 1,81623 mg, 224 ccm somit = 406,8 mg; folglich sind 45,291 g im Liter enthalten. Durch Gewichtsbestimmung ergab sich ein Gehalt von 45,63 g H_2SO_4 im Liter oder 99,3 p. c.

Die Brauchbarkeit der Methode zu derartigen Bestimmungen ist, wie aus diesen Versuchen und zahlreichen anderen angestellten Analysen hervorgeht, nicht anzuzweifeln; zieht man zuletzt auch noch den Barometerstand in Rücksicht, so kann dieselbe einen Grad der Feinheit erreichen, welcher der Gewichtsanalyse mindestens sehr nahe kommt, während der Vortheil der leichteren und schnelleren Ausführbarkeit nicht zu unterschätzen ist. (Polyt. Journ. **234.** 317—21. Ende Nov. 1879. Braunschweig, Techn. Hochschule.)

Ofen zur Herstellung von Terpentinöl, von v. HOLLEBEN in Schwarzb.-Rudolstadt. (Fig. 13. Taf. I.) Die zerstampften Tannenzapfen bringt man mit $^1/_5$—$^1/_{10}$ Vol. Wasser in den 130 bis 160 l fassenden Kessel *A*. Der luftdicht schliessende Helm *B* trägt zwei etwa 2 cm weite und 30 cm lange Blechröhren *c*, welche wieder luftdicht mit den beiden durch das Kühlfass *e* gehenden Blechröhren *d* verbunden werden. Durch ein etwa 12 Stunden anhaltendes gelindes Feuer wird nun abdestillirt, während das Destillat sich in einen auf der in Wasser schwimmenden Glaskugel *g* aufgesetzten Trichter ergiesst. Das gewonnene Oel ist fast farblos, wenn nur gelindes Feuer angewendet wurde, bei stärkerem Feuer dagegen gelb. 130—140 l Zapfen gaben 750 bis 875 g reines Oel und zwar um so mehr, je reifer der Samen ist. Hat sich die Glaskugel *g* nach und nach mit Wasser und Oel gefüllt, so wird ein Stöpsel gelüftet, damit das Wasser ohne Oel ablaufen und das reine Oel in ein verschliessbares Gefäss geschüttet werden kann. (Polyt. J. **234.** 461—62. Ende Dec. 1879.)

Ueber die specifische Zähigkeit der Flüssigkeiten und ihre Beziehung zur chemischen Constitution, II. Abh., von RICH. PRIBRAM und AL. HANDL. (Fig. 14. Taf. I.) Die vorliegende Arbeit bildet eine Fortsetzung der im vorigen Bande (**79.** 476) mitgetheilten Untersuchungen. Die Vff. haben in dieser Abhandlung erwähnt, dass der daselbst beschriebene Apparat nicht zur Untersuchung solcher Flüssigkeiten verwendet werden kann, deren Cohäsion von ihrer Adhäsion zum Glase bedeutend übertroffen wird, weil solche Flüssigkeiten in dem weiteren Theile des horizontalen Beobachtungsrohres zerfliessen. Sie haben damals ein vorläufiges Auskunftsmittel darin gefunden, dass sie ihren Apparat einfach aus der wagerechten Stellung in eine aufrechte brachten. Allein dadurch wurden die Beobachtungen bedeutend umständlicher und konnten nicht leicht bei mehreren Temperaturen wiederholt werden. Der Wunsch, den Apparat für alle Flüssigkeiten gleichmässig verwendbar zu machen, veranlasste sie, denselben in sehr einfacher Weise derart umzuge-



Voss in Leipzig. *Druck von Metzger & Wittig, Leipzig.*

stalten, dass sie nunmehr statt des geraden. mit zwei weiteren Ansätzen versehenen Capillarrohres, ein in der Mitte U-förmig gebogenes verwenden, wie dies Fig. 14. Taf. I. zeigt. Mittels eines Korkes ist dasselbe sammt einem Thermometer und einem Zuflussrohre für den die Temperatur regulirenden Wasserstrom in ein aufrecht stehendes weiteres Glasrohr eingesetzt, an dessen unterem Ende sich ein Abflussrohr für das Wasser befindet. Die übrigen Bestandtheile des Apparates sind im Wesentlichen dieselben geblieben wie früher: nur der Druck des Wassers wird jetzt durch die (79. 683) beschriebene und in der Zeichnung ersichtliche Vorrichtung constant erhalten. Dadurch ist der ganze Apparat noch etwas vereinfacht und der Beobachter der Mühe überhoben, der Druckregulirung eine besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden.

Wenn nun die zu untersuchende Flüssigkeit abwechselnd in einer und der anderen Richtung durch das Capillarrohr getrieben wird, so bleibt streng genommen der Druck nicht ganz constant, weil die Flüssigkeitsoberflächen in beiden Schenkeln nicht gleich hoch stehen, sondern einen (noch dazu veränderlichen) Höhenunterschied besitzen. Die Vff. haben sich aber überzeugt, dass dadurch die Beobachtungsergebnisse in keinerlei Weise beeinflusst werden. Theoretisch genommen, wäre das arithmetische Mittel aus den Durchgangszeiten nach entgegengesetzten Richtungen stets der wahre, von dem Einflusse jener Höhenunterschiede befreite Werth der dem angewandten Wasserdrucke entsprechenden Durchflusszeit; in Wirklichkeit ist aber der Einfluss jener kleinen Höhenänderungen stets so gering, dass er unter den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern bleibt und dass die Durchflusszeiten nach beiden Richtungen meist genau übereinstimmend gefunden wurden.

Der Umstand, dass bei der neuen Anordnung das als Wasserbad dienende Glasrohr auf die Hälfte seiner früheren Länge verkürzt werden konnte, macht es leichter, die Temperatur constant zu erhalten. Die Beobachtung der Zeitdauer geschah im Anfange mittels eines Secundenpendels von Edelmann, später mittels einer guten Uhr mit Secundenpendel, welches letztere mit Hülfe eines galvanischen Stromes den Zeiger einer elektrischen Uhr in Bewegung setzt.

Dieser Strom wird mittels einer einfachen Contactvorrichtung geschlossen, wenn die Flüssigkeit die eine Marke des Beobachtungsrohres passirt und beim Passiren der nächsten Marke wieder geöffnet, so dass man die Durchflusszeit unmittelbar an der Uhr ablesen. d. h. durch Subtraction zweier Ablesungen erhalten kann. Im Laufe der Arbeit wurde der bis dahin angewendete Apparat, der im Folgenden als Apparat II. bezeichnet ist, durch einen Zufall beschädigt, und deshalb ein neuer, von gleicher Form (Apparat III.) angefertigt.

Für den Apparat II. ergab sich im Mittel aus zwölf Beobachtungen, deren extremste Werthe 122 und 126 Secunden bei 18,2° und 19,2° waren, die Durchflusszeit des Wassers bei 18,73° C. zu 123,81 Secunden. Der Factor $1 + \alpha t + \beta t^2$ aus der Poiseuille'schen Formel für die Aenderung der Durchflusszeit des Wassers mit der Temperatur nimmt für $t = 18{,}73$ den Werth $f = 1{,}7083$ an, und daraus ergiebt sich für die Durchflusszeit des Wassers bei 0° der Werth 211,5. Ist dann S die in Secunden ausgedrückte Durchflusszeit einer anderen Flüssigkeit bei t^0, so ist deren spec. Zähigkeit bei derselben Temperatur in Bezug auf gleiche Volumina:

$$Z = \frac{100 \,.\, S}{211 \,.\, 5},$$

und die specifische Zähigkeit für äquivalente Mengen:

$$Z_m = Z \frac{m}{18\, d},$$

wenn m das Moleculargewicht und d die Dichte der betreffenden Flüssigkeiten bedeutet.

Im Apparate III. war im Mittel aus 30 Beobachtungen, die nach derselben Methode auf 0° reducirte Durchflusszeit des Wassers gleich 100,149 Secunden, so dass man bis zu Durchflusszeiten von 500 Secunden die beobachteten und die specifischen Durchflusszeiten für gleiche Volumina einander gleich hat.

Es wäre zwar den strengeren theoretischen Anforderungen entsprechender, bei der Berechnung der spec. Durchflusszeit äquivalenter Mengen nach der Formel

$$Z_m = \frac{Z \,.\, m}{18\, d}$$

auch für die Dichte der untersuchten Substanz den der jeweiligen Temperatur t entsprechenden Werth einzusetzen und es hat dies keine Schwierigkeit, sobald man die Ausdehnungsverhältnisse dieser Substanz mit steigender Temperatur überhaupt kennt. Ist nach der üblichen Ausdrucksweise v_t das Volumen der Substanz bei t^0, v^0 das bei 0° und kennt man die Werthe der Coëfficienten α, β, γ in der Formel

$$v_t = v_0 \{1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3\},$$

so ist auch

$$d_t = \frac{d_0}{1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3}$$

und daher richtiger für das obige Z_m der Werth:

$$\frac{Z.m}{18\,d_0}\,(1+\alpha t+\beta t^2+\gamma t^3)$$

einzusetzen. Man sieht, die Durchflusszeiten äquivalenter Mengen ergeben sich in höheren Temperaturen bei Berücksichtigung der Ausdehnung der Flüssigkeiten durch die Wärme stets grösser, als wenn man dieselbe nicht mit in Rechnung zieht; die Verminderung der Durchflusszeit mit dem Steigen der Temperatur wird dadurch geringer, die Linien, welche die Aenderungen der Durchflusszeiten äquivalenter Mengen bei verschiedenen Temperaturen darstellen, werden flacher.

Da für mehrere der untersuchten Flüssigkeiten die Ausdehnungsverhältnisse aus den Untersuchungen von Kopp und Pierre bekannt sind, so führten die Vff. probeweise bei einigen derselben die vorhin angedeutete Berechnung durch, um zu erfahren, welchen Zahlenwerth die dadurch bedingten Veränderungen der Zähigkeit besitzen, und haben dabei gefunden, dass die Berücksichtigung der Ausdehnung durch die Wärme keine wesentlichen Unterschiede in den Zähigkeitsverhältnissen herbeiführt. Als Belege dafür mögen folgende Zahlen dienen, wobei sie mit Weglassung des Factors $\frac{m}{18\,d_0}$ nur die Werthe Z und $Z' = Z\,(1+\alpha t+\beta t^2+\gamma t^3)$ geben:

		0°	10°	20°	30°	40°	50°
Aethyläther	$Z =$	15,8	14,5	13,1	11,7	—	—
	$Z' =$	15,8	14,7	13,5	12,3	—	—
Chloroform	$Z =$	—	61	53	46	40	35
	$Z' =$	—	61,7	54,3	47,7	42,0	37,2
Benzol	$Z =$	—	42,4	36,5	31,5	27,8	24,4
	$Z' =$	—	42,9	37,4	32,7	29,2	25,0

Es konnte daher von der durch die Ausdehnung der Flüssigkeiten bei den verschiedenen Temperaturen bedingten sehr geringen Aenderung abgesehen und die Dichte als bei allen Temperaturen constant genommen werden. Die neuen Beobachtungen erstrecken sich auf folgende Verbindungen: Chloroform, $CHCl_3$; Chlorkohlenstoff, CCl_4; Trichlornitromethan (Chlorpikrin), CCl_3NO_2; Bromäthyl, C_2H_5Br; Jodäthyl, C_2H_5J; Isobutylchlorür, $(CH_3)_2CH—CH_2Cl$; Isobutylbromür, $(CH_3)_2—CH—CH_2Br$; Isobutyljodür, $(CH_3)_2—CH—CH_2J$; Isoamylchlorür, $(CH_3)_2CH.CH_2CH_2Cl$; Isoamyljodür, $(CH_3)_2CH.CH_2CH_2J$; Normalpropylalkohol, $CH_3.CH_2.CH_2OH$; Aethyläther, $(C_2H_5)_2O$; Methylacetat, CH_3COOCH_3; Normalpropylformiat, $HCOO(CH_3CH_2.CH_2)$; Normalpropylacetat, $CH_3COO(CH_3CH_2CH_2)$; Isobutylformiat, $HCOO[(CH_3)_2.CH.CH_2]$; Normalpropylbutyrat, $CH_3CH_2CH_2COO(CH_3CH_2CH_2)$; Aethylsulfid, $(C_2H_5)_2S$; Aethylsulfhydrat (Mercaptan); C_2H_5SH. — Auf die erhaltenen Zahlenresultate ist zu verweisen. Bei der Discussion beschränken sich die Verff. namentlich auf die isomeren Ester, von denen bereits Guerout auf Grund von vier Beobachtungspaaren den Satz ausgesprochen hat: Isomere Ester haben bei gleichen Temperaturen nahezu gleiche spec. Durchflusszeiten für gleiche Volumina. Dieser Satz findet durch die vorliegende Untersuchung Bestätigung. Bei einzelnen derselben sind jedoch die Abweichungen von der absoluten Gleichheit mit den übrigen grösser, als sich durch blosse Beobachtungsfehler erklären lässt; namentlich scheinen diejenigen Verbindungen, bei welchen die Isomerie durch einfache Umtauschung von gleichartig constituirten Alkohol- und Säureradicalen begründet ist, einander näher zu stehen als jene, bei welchen die Isomerie auf eine Verschiedenheit der Anordnung der Atome im Alkohol- oder Säureradicale zurückzuführen ist.

Weitere Discussionen ergeben, dass im Allgemeinen in homologen Reihen die Zähigkeit mit dem Moleculargewichte zunimmt, dass aber dieses Anwachsen in den verschiedenen homologen Reihen einen sehr verschiedenen Verlauf nimmt, da z. B. einer Zunahme des Moleculargewichtes um 14 bei den Alkoholen eine Steigerung der Durchflusszeit um ungefähr 22 Secunden entspricht, während sie bei den Estern kaum 5 Secunden beträgt.

Anschliessend an diese Thatsachen gedenken die Vff. noch eines interessanten Verhaltens der Nitroverbindungen, welches einen Beitrag zur Klärung der Kenntniss über die Zusammensetzungsweise dieser Substanzen zu liefern verspricht. Die an Nitroverbindungen bisher gemachten Beobachtungen zeigen nämlich, dass der Quotient $\frac{\Delta Z}{\Delta m}$ beim Eintritte von NO_2 in ein Molekül ein ganz anderer, viel grösserer ist, als bei dem Eintritte von Cl, wie aus den folgenden, für 50° geltenden Zahlen hervorgeht:

	m	Z	Δm	ΔZ	$\frac{\Delta Z}{\Delta m}$
$CHCl_3$	119,5	24			
CCl_4	154	35	34,5	11	0,32
CCl_3NO_2	164,5	45	10,5	10	0,95
C_6H_6	78	24,4			
C_6H_5Cl	112,5	33,2	34,5	8,8	0,26
$C_6H_5NO_2$	123	69,8	10,5	36,6	3,49
C_7H_7	92	23,8			
C_7H_6Cl	126,5	37,1	34,5	13,3	0,39
$C_7H_6NO_2$	137	76,5	10,5	39,4	3,75

Hieraus ergiebt sich, dass die Nitroverbindungen wohl kaum als einfache Substitutionsproducte aufgefasst werden können, in welchen NO_2 an die Stelle von Cl, Br etc. getreten ist, sondern dass vielmehr der Eintritt der Gruppe NO_2 eine tiefer greifende Aenderung der ganzen Gruppirung, sagen wir der Form des Moleküls, zur Folge zu haben scheint. Die Verschiedenheit des Verhaltens der Nitrogruppe gegenüber dem Cl, Br oder J tritt übrigens auch in den chemischen Reactionen hervor, da ja bekanntlich die Gruppe NO_2 durch nascirenden Wasserstoff nicht wie Cl, Br oder J einfach wieder substituirt werden kann, sondern eine Umwandlung in NH_2 erleidet. (Wien. Sitzungsb. **80.** 2. Abth. 17—57. [13. Juni] 1879. Sep.-Abz. vom Vf. mitgeth.)

Prüfungsapparat für Alkalität und Säuregehalt der Rübensäfte in Zuckerfabriken, von G. Le Docte. (Fig. 15. und 16. Taf. I.) In dem Kasten *A* befinden sich drei Flaschen *B*, *C*, *D* für gefärbte Normalsäure, destillirtes Wasser und Lackmus- oder Rosolsäure-Lösung. An der Vorderseite des Kastens ist die in ganze und Zehntel-Cubikcentimeter eingetheilte Bürette *E* befestigt; am unteren Ende ist sie durch eine Kautschuckröhre mit Quetschhahn geschlossen, während ihr oberes mit der Flasche *B* durch das Rohr *G* verbunden ist, welches einerseits bis zum Boden der Flasche reicht, andererseits mit seiner Spitze im Inneren der Bürette bis zur Höhe des Nullpunktes hinabreicht. Eine zweite Röhre *F* reicht um einige Centimeter in die Flasche *B* hinein, und auf der anderen Seite zum Kasten hinaus; hier ist der Schlauch mit der Gummibirne *F* damit verbunden, durch welche man Luft in die Flasche und somit die Säureflüssigkeit in die Bürette drücken kann. Steigt in letzterer die Flüssigkeit über den Nullpunkt, und drückt man nicht mehr auf die Birne, so wirkt die Röhre *G* als Heber und entleert also jedes Mal die Bürette bis zum Nullpunkte, so dass also bei jedem Anfüllen der normale Stand der Flüssigkeit selbstthätig hergestellt wird; bei jedem Versuche wird somit die abgelaufene Säuremenge unmittelbar abgelesen. Die Flasche *C* für destillirtes Wasser ist ebenfalls mit einer Röhre *I* versehen, welche vom Boden ab- u. durch die Oeffnung hindurchgeht, um unten am Kasten durch einen Gummipfropfen herauszutreten; hier ist sie ebenfalls mit Quetschhahn *I'* (in d. Fig. fälschlich *F*) geschlossen. Ein Mal angesaugt, bleibt diese Heberöhre stets gefüllt. Dasselbe gilt für die Flasche *D* mit der Lackmus- oder Bandoline-Lösung (Rosolsäure, durch Alkali neutralisirt. Man könnte auch Fluoresceïn anwenden). Im Innern des Kastens sind die Flaschen in einfacher praktischer und sicherer Weise an ihren Plätzen festgehalten, so dass das Ganze mittels zweier Messinggriffe leicht getragen und sogar auf weitere Entfernung (mit leeren Flaschen) versandt werden kann. Zu dem Prüfungsapparate gehören ferner noch der an der Seite angebrachte Trichterhalter *Q* mit dem Trichter *P* und dem Untersatze *T*, ferner die Probirschale *R*, sowie eine Anzahl Kännchen und Messgefässe für die Säfte, ein Eimer mit Hahn und ein Waschgefäss für die gebrauchten Gefässe etc., alles höchst bequem, überaus sauber und in den genau erforderlichen Grössen ausgeführt, um unter allen Umständen einfachstes und sicherstes Arbeiten, auch mit ungewohnten Händen, zu sichern. Der Apparat ist auch für Säureprüfung eingerichtet. (Ztschr. des Vereins für Rüben-Z.-Ind. **16.** 1147—50. Dec. 1879.)

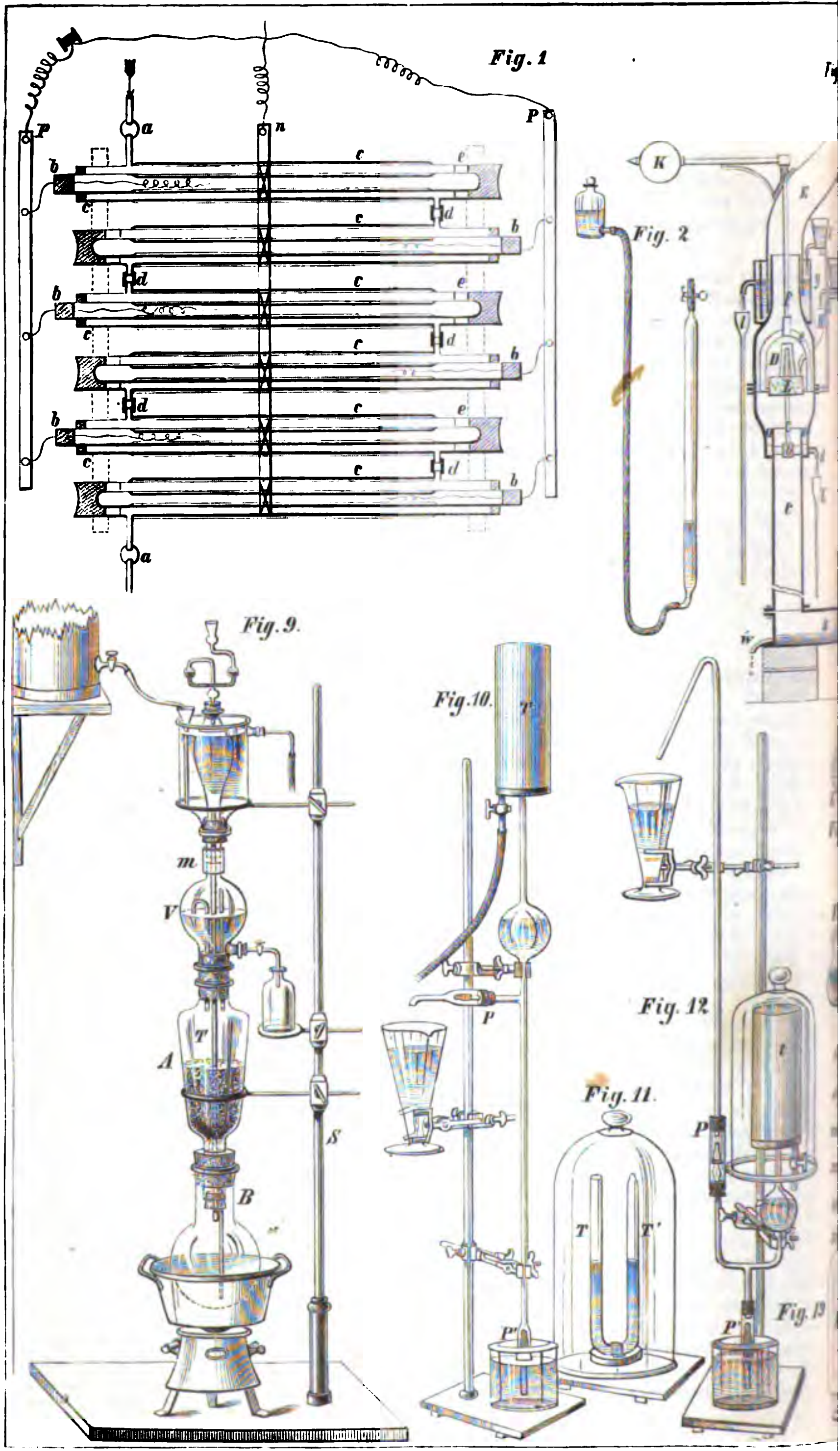
Ueber das Saccharimeter, von L. Laurent. (Fig. 17 und 18. Taf. I.) Wenn man längere Zeit am Saccharimeter beobachtet, so erhitzt die Lampe den Polariseur, der Canadabalsam wird trübe u. die Empfindlichkeit vermindert sich. Entfernt man die Lichtquelle, so verliert man an Licht, was in Anbetracht des Umstandes, dass man nahezu bei gänzlicher Verdunkelung beobachtet, sehr hinderlich ist. Vf. hat ein Instrument construirt, bei dem diese Uebelstände vermieden sein sollen. Der Gang der Lichtstrahlen durch dasselbe wird durch die Figuren erläutert. Es bedeutet *FF'* die Flamme, welche 20 cm von *L* angebracht ist. *L* convergirende Linse, welche das Bild von *FF'* in *DD'* liefert. *DD'* Diaphragma, dessen Oeffnung gleich dem Durchmesser des Bildes ist; dasselbe trägt den Krystall von chromsaurem Kali. *M* convergirende Linse, welche das Bild von *DD'* in *OO'* liefert. *P* polarisirendes Foucault'sches Prisma. *QQ'* Diaphragma, dessen eine Hälfte von der Platte von einer halben Welle bedeckt ist. *T* Stelle für die Beobachtungsröhre. *A* analysirendes Foucault'sches Prisma. *OO'* Objectiv, welches ein reelles Bild von *QQ'* bei *II'* zu bilden strebt. *C* concaves Ocular, welches *II'* in ein virtuelles Bild umwandelt und mit *OO'* ein Galiläisches Fernrohr zur Betrachtung von *QQ'* bildet. Die Figur 17 zeigt, dass jeder Punkt von *QQ'* Strahlen auf die ganze Oberfläche von *OO'* wirft. Man kann dieselben Strahlen auch anders gruppiren (Fig. 18),

und umgekehrt annehmen, dass jeder Punkt von OO' Strahlen auf die ganze Oberfläche von QQ' werfe; diese Strahlen gehen durch M und liefern bei DD' ein Bild von OO' und an diesen Punkt gehört eigentlich die Flamme; Vf. bringt sie aber in grösserer Entfernung an, indem er die Linse L benutzt. DD' ist gross genug, um OO' zu decken und die fremden Strahlen auszuschliessen, die sich in den Beobachtungsröhren brechen würden. Als Polarisator P dient kein doppeltbrechendes Prisma, dessen zweites Bild in den Röhren gebrochen wird und die Empfindlichkeit stört. Ein Nicol'sches Prisma ist gut, aber ein Foucault'sches ohne innere Kittung und mit weniger geneigten Flächen ist besser. Die Einschaltung des Krystalles von chromsaurem Kali geschieht leichter: er braucht nur in DD' angebracht zu werden und 2 mm zu bedecken. Der Vortheil des Instrumentes besteht in grösserer Helligkeit und Schärfe, sowie in dem Wegfalle der Lichtbrechungen in den Beobachtungsröhren. (C. r. **89**. 665—67. [20.*] Oct. 1879.)

Ozonisator nach A. R. Leeds. (Fig. 1. Taf. II.) Derselbe besteht aus sechs Ozonisationsröhren von bekannter Einrichtung. *a* Waschflasche mit Schwefelsäure; *b* paraffinirte Korke, *c* äussere Belegungen, *d* Dichtungen durch paraffinirte Leinwand. *P* Kupferstreifen, verbunden mit dem einen Pol eines kräftigen Inductionsapparates und durch *b* mit den inneren Belegungen der Röhren. *n* Kupferstreifen verbunden mit allen äusseren Belegungen und dem anderen Pole. Länge der äusseren Röhren 60 cm. Der Raum zwischen den Enden derselben und den inneren Röhren ist durch einen Glasring *e* ausgefüllt, den man aus einer passenden Glasröhre schneidet und dann durch geschmolzenen Siegellack dichtet. Vf. erhielt folgende Resultate: 3 Elemente: Zeit 30 Min. 1 *l* Sauerstoff, Ozon 22,8 mg. 6 Elemente, Zeit 30 Min.; 1 *l* Sauerstoff, Ozon 51,74 mg. 2 Batterien im Ganzen mit 12 Elementen, Funkenlänge 4,5 cm; Zeit 30 Min., Temperatur 24°, 1 *l* Sauerstoff, Ozon 69,93 bis 72 mg, also 5 bis 7 p. c. (Ch. News **40**. 246—49.)

Vorlesungsapparat nach H. Schulze. (Fig. 2. Taf. II.) Zur Demonstration der Thatsache, dass die *Verflüssigung der Gase* sowohl durch Druck als auch durch Kälte gelingt. Eine Vereinfachung des von A. W. Hofmann (**79**. 496) beschriebenen Apparates. Die bürettenförmige Röhre ist 1 m lang und hat 1,5 cm Durchmesser. Die Flasche ist mit Quecksilber gefüllt und wird beim Versuche gehoben und gesenkt. (Ber. Chem. Ges. **13**. 44—45. 26. Jan. [9. Dec. 1879.] Freiberg i. S.)

Gewinnung des bei der Coakesfabrication entweichenden Ammoniaks von Th. Scholz und L. Thieme. (D. P. 2653 v. 24. Jan. 1878.) (Fig. 3. Taf. II.) Die aufsteigenden Zuglöcher A werden mit einem Deckel a verschlossen und mit einem wagerechten viereckigen Kanale B, der die Gase zum Rohre C führt, verbunden. Der sich hier ansammelnde Theer wird durch den Steg v gezwungen, aus dem Rohre w abzufliessen. Das feststehende Eisenrohr C erweitert sich mit seinem oberen Theile von 12 cm lichter Weite auf 25 cm, um die Vertheilungsvorrichtung L für die Salzsäure zu umschliessen. Der bewegliche, ebenfalls aus Gusseisen hergestellte Theil der Esse wird von der Spindel f getragen, welche durch den Bügel e mit dem feststehenden Theile C verbunden ist. Die aus Porcellan gefertigte Vertheilungsvorrichtung L, welche 12 cm hoch über der Mündung des Rohres C auf der durch den Steg b getragenen Spindel c ruht, bildet einen 6 cm tiefen und 14 cm breiten Teller mit einem 17 cm hohen und 4 cm breiten hohlen Stutzen und ist somit leicht um seine Axe drehbar. Im Boden dieser Vertheilungsvorrichtung befinden sich nahe am Rande eine grosse Anzahl kleiner Löcher, welche die durch den Trichter H zugeführte, aus der Rinne G zufliessende Salzsäure als feinen Regen hindurchlassen und so angeordnet sind, dass die ausfliessenden Strahlen eine Reaction auf den Teller ausüben, so dass derselbe auf der Spindel herumgedreht wird. Die Säure sammelt sich im unteren Theile der Erweiterung bei o an, von wo sie durch das Rohr d und den Trichter k nach einer Sammelgrube abfliesst. Die Ofengase können also ungehindert von dem Rohre C aus durch den Salzsäureregen hindurch in den geneigten, um die Spindel f drehbaren Theil E der Vorrichtung gelangen, welcher durch ein Gegenwicht K ausbalancirt ist und durch ein Blech l nach der Windrichtung gestellt wird. Eine Rinne F führt der oberen Hälfte des feststehenden Essentheiles Wasser zu, damit der ringförmige Zwischenraum, welcher von der 25 cm breiten Zarge y und der Rohrmündung gebildet wird, ausgefüllt und somit das Austreten von Rauch gehindert, zugleich aber der drehbare Essentheil E gekühlt wird. Das Wasser fliesst durch den Trichter t zu einem entsprechenden Sammelbehälter. Die durch das Zusammentreffen von Ammoniak mit Salzsäure gebildeten Salmiaknebel werden theils von der flüssigen Salzsäure gelöst durch das Rohr d abgeführt, theils gelangen sie mit den Rauchgasen in den kälteren Theil der Esse, verdichten sich hier und werden durch das mitcondensirte Wasser schliesslich durch das Rohr t entfernt. Die Länge des drehbaren Essentheiles E richtet sich nach dem Ammoniakgehalte der Rauchgase aus den Coakesöfen; die Höhe des aufrechten und festen Theiles bestimmt sich durch den Widerstand, welchen der obere Essentheil in der Hauptsache dem Durchgange der Gase bereitet. Sie wird so gross genommen, dass der Auftrieb der heissen Abzugsgase diese Widerstände überwindet, aber auch nicht grösser, weil die Condensationsesse sonst ohne Einfluss auf den Luftzug im Coakesofen sein muss. Entweichen aber aus den Coakesöfen die Gase mit hoher Hitze, so sind sie arm an Ammoniak; es wird dann der Deckel a abgehoben und so die Condensationsesse ausgeschaltet. (Pol. J. **234**. 383—85. Dec. 1879.)



Gez. Eugen Strassberger, Leipzig.

Verl

Gasbrenner, von Godefroy. (Fig. 4. Tafel II.) Derselbe besteht aus vier Cylindern von Eisenblech, von denen der erste und dritte am unteren Ende mit seitlichen Oeffnungen versehen sind. Die Räume zwischen den Cylindern stehen mit 4 Röhren in Verbindung, von denen zwei (t_1 und t_2) mit dem Gasrohre T_1 communiciren, die beiden anderen (t_3 und t_4) mit dem Gasrohre T_2. Ein unten angebrachtes Drahtnetz schützt die Flamme vor Flackern und regulirt zugleich den Zutritt der Luft. Nur zwei innere Cylinder thun ebenfalls gute Dienste und liefern eine hohe gleichartige Flamme. (Pol. J. **228.** 279; Z. f. anal. Chem. **18.** Suppl. 581—82.)

Darstellung von kohlensaurem Alkalien mittels Trimethylamin, D. P. der Actiengesells. Croix (s. **79.** 752. (Fig. 6—8. Taf. II.) Zur Darstellung von *Pottasche* wird ein Gemisch von 1 Thl. Chlorkalium mit 4 Thln. des im Handel vorkommenden Trimethylamins mit Kohlensäure gesättigt. Es bildet sich zunächst kohlensaures, dann doppeltkohlensaures Trimethylamin, welches sich mit dem Chlorkalium in leicht lösliches salzsaures Trimethylamin und doppeltkohlens. Kali umsetzt, das unter diesen Verhältnissen unlöslich bleibt. Die Reaction findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt; doch wirken Kälte, Druck und Umrühren begünstigend. In 3 bis 4 Stunden kann man mit reinem Chlorkalium leicht ein Product erhalten, welches 97—99,5 p. c. kohlensaures Kali enthält, nachdem das Dicarbonat in bekannter Weise in Carbonat übergeführt ist. Die einfachste Anordnung des erforderlichen Apparates besteht in einem cylindrischen oder prismatischen Gefässe *A* (Fig. 7) aus Holz, Kupfer oder Eisen, das mit einer Pumpe *C* verbunden ist, welche durch das Rohr *D* angesaugte Flüssigkeit aus dem mit einer Brause versehenen Rohre *E* fein vertheilt der durch das Siebrohr *H* eintretenden Kohlensäure entgegenführt. Die nicht absorbirten Gase entweichen durch das Rohr *I*. Die Füllung des Apparates geschieht durch das Mannloch *M* oder einen entsprechenden Trichter, die Entleerung durch das Rohr *R*. Bequemer noch ist es, dem Apparate die Form eines geschlossenen Kastens mit rechteckigem Querschnitte und nach dem Mittelpunkte hin geneigten Boden zu geben (Fig. 6). Im Inneren desselben befinden sich zwei Rahmen *F* und *G* aus durchlöchertem Bleche, welche auf und nieder bewegt werden und so abwechselnd in das die Alkalisalze enthaltende Trimethylamin eintauchen. Die Kohlensäure tritt ohne Druck durch das Rohr *H* ein, die nicht gelöste entweicht durch das Rohr *I*. Obgleich schon diese Bewegung genügen würde, das Salz suspendirt zu erhalten, so wird dieser Zweck doch noch vollkommener erreicht, wenn man die Flüssigkeit mittels der Pumpe *C* unten absaugt und oben in den Apparat wieder eintreten lässt.

Man kann ferner als Zersetzungsapparat einen horizontalen Cylinder *K* (Fig. 8. und 7a) verwenden. Durch die Umdrehung der mit Flügeln *L* versehenen Welle wird einerseits die Lösung der durch *H* unter Druck eintretenden Kohlensäure begünstigt, andererseits das Chlorkalium suspendirt erhalten. Von diesen Apparaten können selbstverständlich mehrere hinter einander angewendet werden, um die Kohlensäure besser auszunutzen. Die Wiedergewinnung des Trimethylamins aus den gebrauchten Lösungen soll in gleicher Weise geschenen, als dieser für entsprechende Ammoniakverbindungen bekannt ist. (Pol. J. **234.** 304—6. Ende Nov. 1879.)

Beiträge zur Zinktitration, nach Schaffner von August Braunlechner. Fig. 5. Taf. II. *1. Die Titrirflüssigkeit.* Die zum Titriren dienende Schwefelnatriumlösung muss so beschaffen sein, dass sich ihr Wirkungswerth zwischen 80 und 100 bewegt, das heisst die Capacität des Fällungsmittels soll eine derartige sein, dass 1 ccm der Lösung wenigstens 8, höchstens 10 mg Zink aus der Probe ausfällt. Die Bereitung geschieht durch Auflösen von Schwefelnatriumkrystallen in Wasser bis zur vollständigen Sättigung und nachherigen Verdünnung eines bestimmten Quantums dieser Lösung auf das Zehn- bis Elffache des Volumens. Es ist räthlich, die Lösung anfänglich in der Wärme zu übersättigen, dann kaltzustellen und abzetzen zu lassen, worauf mittels eines Hebers die klare Flüssigkeit von den ausgefallenen Krystallen, eventuell auch vom ausgeschiedenen Schwefel, dem bei käuflichem, nicht immer ganz reinem Schwefelnatrium herrührenden Bodensatze, abgezogen und verdünnt wird. Zur Aufbewahrung und zum sofortigen Gebrauche wird die Flüssigkeit in eine Flasche von 4 bis 5 *l* Rauminhalt gefüllt; durch den verschliessenden Kork mündet einerseits ein Heber aus Glas mit eingeschaltetem Kautschukschlauch sammt Quetschhahn und etwas ausgezogenem Ende, anderseits ein kurzes mit einem Hahne oder Korkhütchen verschliessbares oder in eine feine Spitze ausgezogenes Glasröhrchen. Nach der Füllung muss die Flasche mehrmals zur besseren Mengung der Flüssigkeit, jedoch so geschwenkt werden, dass nicht viel Luft in die letztere gebracht wird; dann füllt man den Heber bei geschlossener Flasche durch Einblasen bei dem kleinen Röhrchen und gleichzeitiges Oeffnen des Quetschhahnes. So vorbereitet soll die Titrirflüssigkeit durch mindestens zwölf Stunden vor dem Gebrauche ruhig stehen. Die Titrirflüssigkeit vermindert ihre Capacität im Laufe des Gebrauches durch Oxydation des Schwefelnatriums, und zwar sinkt ihr Werth bei der angegebenen Concentration innerhalb 24 Stunden um 2,5 bis 3 pro mille.

2. *Vorbereitung der Probe.* Galmei und geröstete Zinkblende können in concentrirter Salzsäure unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure, rohe Zinkblende und Kieselzinkerz nur in Königswasser in Lösung gebracht, letzteres mit Vortheil durch Aufschliessen in lösliche Form übergeführt werden. Von Erzen bis zu 20 p. c. Zinkgehalt wägt man 1 g, von reicheren $^1/_2$ g zur Probe ein. Scheiden kiesige Erze beim Auflösen Körner von Schwefel ab, so umhüllen diese noch ungelöste Erztheilchen, weshalb diese Klümpchen durch Zusatz von rother Salpetersäure oder chlorsaurem

Kali oxydirt werden müssen. Bei Auflösung gerösteter Blenden scheidet sich häufig am Boden des Becherglases eine Kruste von gallertartig ausgeschiedener Kieselsäure mit Eisenoxyd ab und schützt einen Theil noch ungelösten Gutes vor der Auflösung; in diesem Falle giesse man, nach Verdünnung mit Wasser, den bereits gelösten Theil von dem Rückstande ab, löse mittels eines Glasstabes vorsichtig die Decke vom Boden und behandle neuerdings mit einigen Tropfen des Lösungsmittels, vereinige schliesslich beide Theile. Bituminöse Erze dampfe man bis zur staubigen Trockniss ein. Bei der Auflösung der Proben soll die überschüssige Säure möglichst entfernt, eventuell die Probe zur Syrupdicke eingedampft, der Rückstand mit einigen Tropfen verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgenommen und mit 20 ccm Wasser verdünnt werden. Die Isolirung des Zinkes geschieht durch Fällung der Erden des Eisens und der Thonerde mit 30 ccm Ammon und 15 ccm kohlensaurem Ammon; den Niederschlag lässt man in der Wärme absetzen. Ist das zu probirende Erz bleihaltig, so empfiehlt es sich, anstatt mit Königswasser, mit Salpetersäure unter schliesslichem Zusatze von Schwefelsäure abzudampfen, das gebildete schwefelsaure Bleioxyd nebst dem ausgefallenen Gypse zu filtriren und im Filtrate wie vorhin die Fällung vorzunehmen. Ist der Gehalt des bleiischen Erzes an Kalk geringe, so kann die Abscheidung des Bleies, nachdem die Lösung des Erzes mit Salpetersalzsäure erfolgte, durch Fällung mit 30 ccm Ammon und 15 ccm phosphorsaurem Natron erfolgen: war viel Kalk vorhanden, so bedingt der voluminöse Niederschlag bei der folgenden Filtration eine neuerliche Lösung und Fällung. Die ammoniakalischen Zinklösungen filtrirt man, nachdem sich der Niederschlag zusammengezogen hat, in Kolben von 500 ccm Fassung, wäscht den Niederschlag mit 30 ccm warmem Ammon, und zuletzt mit warmem, ammonhaltigem Wasser nach. Ein bedeutender Niederschlag von Eisenoxydhydrat muss vom Filter gelöst, neuerdings gefällt und filtrirt und das zweite dem ersten Filtrate beigemengt werden. Gleichzeitig mit der Vorbereitung der Proben wird die Herstellung des Titers, das ist einer ammoniakalischen Zinklösung von bekanntem Zinkgehalte, vorgenommen. Zu diesem Zwecke wägt man soviel chemisch reines Zink ein, als annähernd in der Erzprobe vorhanden ist; wäre das Erz 40 p. c., so hätte man entsprechend dem Gehalte eines halben Grammes, welches zur Probe verwendet wurde, 0,2 g Zink zum Titer einzuwägen. Das Zink wird in einem Halbliterkolben mit 10 ccm concentrirter Salzsäure gelöst, hernach mit 100 ccm Wasser verdünnt, mit 50 ccm Ammon versetzt und nach bestmöglicher Mengung durch Schwenken des Kolbens zur besseren Vertheilung des Gemisches einige Zeit stehen gelassen; bei vorzeitiger Verwendung wird der Reactionsindicator zu schnell angegriffen, und resultirt ein unrichtiger, weil zu hoher Wirkungswerth der Titrirflüssigkeit.

3. Das Titriren. Zum Titriren bedient man sich zweckmässig eines hiezu eingerichteten kleinen Tischchens mit drei Etagen. Die höchste Etage *A* (Fig. 5. Taf. II.) nimmt die Flasche mit der Titrirflüssigkeit, die zweite *B* die Reactionspräparate und den graduirten Messcylinder auf; *C* ist die Arbeits-Tischplatte. Die Quetschhahn-Bürette *b* ist an der verticalen Wand des Titrirtischchens angebracht und wird für jede Probe durch Oeffnen des Quetschhahnes gefüllt. Erst erfolgt das Austitriren des Probetiters; für genaue Proben erfolgt die Bestimmung des Wirkungswerthes des Fällungsmittels zwei Mal, eine Differenz der Resultate soll sich höchstens in den Decimalen zeigen.

Ist E das Gewicht des eingewogenen Zinks in cg, Q die zur Ausfällung verwendete Menge der Titrirflüssigkeit in ccm, M die Gesammtmenge der Probeflüssigkeit in ccm, so ergibt sich der Titer $T = \frac{100\ E}{[Q-(M\times 0{,}007)]}$ wenn Eisenoxydhydratflocken oder $T = \frac{100\ E}{[Q-(M\times 0{,}005)]}$ wenn in Eisenchlorid getränktes Papier als Reactionsindicator angewendet wurde.

Kennt man sonach den Wirkungswerth der Titrirflüssigkeit, so titrirt man die Proben; zu Beginn des Titrirens lasse man nur $^1/_3$, höchstens $^1/_2$ der beiläufig nothwendig werdenden Menge des Fällungsmittels in die Probe fliessen, schwenke den Kolben mehrmals und tropfe aus einem Glasröhrchen mit angeblasener Kugel, in welches man Eisenchlorid durch Luftverdünnung gesogen, durch Erwärmen der Kugel mit der Hand, einen Tropfen in die Probe; das sich bildende Klümpchen von Eisenoxydhydrat zerschlägt man an den Kolbenwandungen durch heftiges Umschwenken in möglichst gleichgrosse Flocken von 1 bis 1,5 mm Durchmesser.

Unter fortwährendem leichten Umschwenken setzt man so lange cubikcentimeterweise Flüssigkeit zu, bis ein Verfärben der Flocken eintritt, wartet noch eine Minute die Reaction der noch unwirksam gebliebenen Flüssigkeitstheilchen ab, um dann durch tropfenweises Zugeben von Schwefelnatrium aus der Bürette das Ende der Ausfällung herbeizuführen.

Ist V die verbrauchte Menge des Fällungsmittels in ccm, T der vorhin gefundene Titer, M die Gesammtmenge der Flüssigkeit nach Beendigung der Probe in ccm, so ergibt sich der Zinkhalt in Procenten $Z = \frac{T}{100}\ [V-(M\times 0{,}007)]$ für die Flockenreaction oder $Z = \frac{T}{100}\ [V-(M\times 0{,}005)]$ bei Anwendung der getränkten Streifchen. Zur Erkennung des Reactionsendes empfiehlt sich namentlich dann, wenn der beiläufige Gehalt des Erzes nicht bekannt ist, die Anwendung des Eisenchlorids in Tropfen oder als citronengelb getränkte Streifchen starken Filtrirpapieres von 2 cm Seitenlänge; letztere werden mittels eines Platindrahtes in die Probe eingeführt.

Wendet man Flocken an, so fahre man beim Titriren behufs Werthbestimmung des Schwefeliums solange mit dem Zusatze desselben fort, bis die Flocken eine vollständig schwarze Farbe nen, beim Titriren der Erzlösungen aber nur insolange, bis das Rothbraun der Flocken in eine

dunkle, grünliche Missfarbe übergangen ist. Im Uebrigen ist auf das gleichmässige und gleichzeitige Verfärben des ganzen Flockenschwarmes hinzuwirken, damit sich dem Auge durch das schrittweise Verdunkeln des Farbentones des Gesammtbildes die successive Beendigung der Fällung klar und unzweifelhaft zeigt; die Reaction wird unter folgenden Umständen scharf:

1) Wenn die Flocken von ungefähr gleicher Grösse sind. 2) Wenn beim Umschwenken mit Vorsicht verfahren und die Flocken gegen das Ende der Fällung nicht weiter zerschlagen werden. 3) Wenn von dem Fällungsmittel nicht zu viel auf einmal zugesetzt wird. 4) Wenn dasselbe so in die Probe gelangt, dass der directe Strahl die Flocken nicht trifft, sondern nach den Kolbenwandungen abfliesst. 5) Wenn die Proben bei mässiger, am besten bei gewöhnlicher Temperatur austitrirt werden; in diesem Falle erfolgt die Reaction allmäliger und giebt einen gleichförmigeren Ton, hingegen hat man aus eben diesem Grunde, wenn sich das Ende der Ausfällung nähert, mit grösserer Vorsicht und längeren Intervallen beim Zusatze der Titrirflüssigkeit vorzugehen. Ausser dem speciell Erwähnten ist in Allem auf das Gleichartige in Bezug auf Quantität und Zeit in der Behandlung der Proben zu sehen. Die Beurtheilung des Farbentones soll stets in reflectirtem Lichte geschehen und der Eindruck des Gesammtbildes fixirt werden. Zur Bestätignng der Flockenreaction wird mit Vortheil eine Tüpfelprobe, welche für sich allein angewendet mühevoll und zeitraubend ist, angewendet. *Bestimmung des Bleigehaltes in Zinkerzen.* Halten die Zinkerze mehr als $^1/_2$ p. c. Blei, so muss der Gehalt quantitativ bestimmt werden. Man löst 2 g des feingeriebenen Erzes in Salpetersäure, dampft bis zur Trockne ein und wiederholt das Eindampfen nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure, bis weisse Dämpfe zu entweichen beginnen; nach dem Erkalten verdünnt man auf circa 20 ccm mit Wasser und filtrirt, wäscht so lange, bis ein Tropfen des Filtrates mit Schwefelammon keine Reaction mehr zeigt. Den Niederschlag am Filter, aus schwefelsaurem Bleioxyd, Gyps und Gangart bestehend, spült man in ein Becherglas, digerirt mit einem Gemenge von weinsaurem Ammon mit überschüssigem Ammon, wodurch das Blei in Lösung geht. Nun filtrirt man und bestimmt im Filtrate durch Fällen mit Schwefelsäure das Blei als schwefelsaures Bleioxyd, trocknet bei 100° und wägt; oder glüht den vom Filter getrennten Niederschlag, verbrennt das Filter für sich und wägt beides zusammen aus. (Oest. Z. **27.** 445—447. 12. September 1879.)

Continuirlich wirkender Deplacirungsapparat, von G. Guérin. (Fig. 9. Taf. II.) Derselbe ist eine Verbesserung eines von Barbier beschriebenen Apparates. Er besteht 1. aus einem Ballon mit weitem Halse *B*, welcher die Extractionsflüssigkeit aufnimmt; 2. einer Allonge *A* für die zu extrahirende Substanz; 3. einem kugelförmigen Recipienten *V* mit drei Tubulaturen und 4. einem Rückflusskühler, bestehend aus einer Allonge, die oben mit einem Quecksilber enthaltenden Sicherheitsrohre geschlossen und von einer zweifach tubulirten Glocke umgeben ist; letztere dient als Kühlgefäss. Eine gerade weite Röhre *T* leitet die aufsteigenden Dämpfe aus *B* durch *A* u. *V* zum Kühler, in welchen sie 4—5 cm weit hineinragt. Die in *B* durch Erhitzen verdampfte Flüssigkeit wird im Kühler condensirt, rieselt an den Wänden desselben herab und gelangt nach *V*, und von da aus durch einen Heber nach *T*. *V* ist überdies mit einem seitlichen Abflusse versehen. Kautschuk ist überall vermieden. Die Röhrenenden bei *m* stossen dicht aufeinander und sind durch einen mit Wasserglas getränkten Leinenstreifen verbunden. (J. Pharm. Chim. [4] **30.** 513—14. Dec. 1879.)

Ueber die durch die Diffusion veranlasste Bewegung in Gasen und Flüssigkeiten, von H. Sainte-Claire-Deville. (Fig. 10—12. Taf. II.) Wenn man eine Röhre von Platin oder Gussstahl mit Wasserstoff füllt und auf einer Temperatur von 1000° erhält, und während dessen mittels einer umschliessenden Porcellanröhre an der äusseren Oberfläche einen Strom von Stickstoff unterhält, so diffundirt aller Wasserstoff nach aussen und im Innern erzeugt sich ein Vacuum von einigen Millimetern. Füllt man die Röhre umgekehrt mit Stickstoff und lässt sie von Wasserstoff umfliessen, so dringt letzterer durch die Metallwand nach innen, und da der Stickstoff nur in unbedeutenden Mengen austritt, so steigt im Innern der Druck auf das Doppelte. Diese Thatsache ist von dem Vf. und Troost im J. 1864 festgestellt worden. Die Metallwand verhält sich hierbei wie eine Saug- oder Druckpumpe, welche den Wasserstoff dahin treibt, wo der Stickstoff ist und je nach den Umständen ein Vacuum oder einen Druck erzeugt, welcher im Stande wäre, Wasser 20 m zu heben. Wie sich weiter unten zeigen wird, wird die Wärme, die zur Ausführung dieser Arbeit nöthig ist, nicht direct dem Feuer des Ofens entlehnt. Zu der Zeit, als diese Resultate bekannt wurden, erschienen sie sehr überraschend und mit bekannten Thatsachen schwer vereinbar. Vf. hat durch Einrichtung folgender *Vorlesungsversuche über die Diffusion von Gasen durch Flüssigkeiten und poröse Wände* diese Schwierigkeit zu heben versucht. Fig. 11 zeigt ein am einen Ende zugeschmolzenes U-Rohr, welches zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist, so dass das Niveau in beiden Schenkeln gleich steht. Das Ganze ist mit einer Glocke bedeckt. Füllt man letztere mit Ammoniak und den verschlossenen Schenkel mit Luft, so diffundirt jenes aus *T* durch das Wasser, tritt in den Schenkel *T'* und vermehrt, da die Luft bei Weitem weniger in Wasser löslich ist, also nur unbedeutend zurückdiffundirt, den inneren Druck allmälig, wodurch die Flüssigkeit in *T* immer höher steigt. Füllt man umgekehrt den Schenkel *T'* mit Amr[illegible] it Luft, so entleert sich ersterer allmälig von Gas und füllt sich mit Wasser. A[illegible] nte, wenn Röhre u. Glocke hoch genug wären, das Wasser 10 m hoch getrieb[illegible] rscheinung ist dem

Durchgange des Wasserstoffes durch das glühende Metall durchaus analog, und die Arbeit, welche in dem einen wie in dem anderen Falle geleistet wird, ist auf die Anziehung des Gases durch die Flüssigkeit, resp. den festen Körper, zurückzuführen. Noch anschaulicher lässt sich die Intensität der Erscheinung demonstriren, wenn man die Diffusion der Gase durch poröse Wände benutzt. Vf. hat zu diesem Zwecke die bekannten Apparate in folgender Weise modificirt. In Fig. 10 ist *T* eine senkrecht aufgestellte poröse Thonzelle, unten geschlossen, mit einem Gaszuleitungsrohre und einem Glasapparate verbunden, dessen Construction sich aus der Figur ergiebt. *P* und *P'* sind zwei Ventile, die sich nach aussen, resp. oben öffnen. Füllt man die Thonzelle mit Wasserstoff und verschliesst dann den Hahn, so steigt in dem Maasse, wie das Gas durch die poröse Wand austritt, das Wasser durch *P'* in der Röhre auf und füllt die Kugel. Durch abermaliges Einleiten von Wasserstoff entleert sich letztere durch *P'* und nach Schliessung des Hahnes wiederholt sich der Vorgang von Neuem. Der Apparat ist mit einer Saugpumpe zu vergleichen. Ein anderer, der wie eine Druckpumpe arbeitet, ist in Fig. 12 dargestellt. Die Thonzelle *t* ist mit Luft und die Glocke mit Wasserstoff gefüllt. Durch Eintritt des letzteren in *t* wird das in der Kugel enthaltene Wasser durch *P* in die Höhe gedrückt und fliesst oben aus. Ist dies geschehen, so entfernt man die Glocke, wodurch in Folge des Austrittes von *H* aus *t* das Wasser durch *P'* aufgesogen wird, und treibt letzteres dann durch Aufsetzen einer frisch gefüllten Glocke wieder in die Höhe u. s. f. Auch die Erscheinungen der Endosmose können zur Construction ähnlicher Apparate benutzt werden. Wenn man Alkohol und Wasser durch eine Membran trennt, so kann jener bis zu einer grossen Höhe über sein Niveau steigen, und diese Arbeit kann nur unter der Bedingung geleistet werden, dass eine äquivalente Menge von Wärme im Innern der Flüssigkeit verschwindet. Es besteht also in dieser Hinsicht kein wesentlicher Unterschied zwischen Gasen und Flüssigkeiten, was sehr natürlich ist, da zwischen beiden alle Uebergänge möglich sind. Zu den gemeinsamen Eigenschaften beider gehört auch die Fähigkeit der Dissociation. Durch diese, in Verbindung mit der Diffusionsfähigkeit, geschieht es, dass sehr beständige chemische Verbindungen, wie Alaun, Eisenchlorid etc. unter dem Einflusse einer Membran ebenso zersetzt werden können, wie Wasser bei 100° durch eine poröse Röhre. Die Erscheinungen der Diffusion und Endosmose können in Flüssigkeiten nur eintreten, wenn dieselben sich mit einander mischen. Die Gase aber sind alle mit einander mischbar. Ist diese Diffusion nicht vielleicht eine einfache Lösung, und liessen sich davon nicht die thermischen Bedingungen aufsuchen? Verf. will hierauf als auf ein Problem der Thermomechanik aufmerksam gemacht haben. Der Uebergang der Flüssigkeiten zu den festen Körpern geschieht ebenfalls durch eine continuirliche Reihe intermediärer Zustände, und es fragt sich demnach, welches die gemeinsamen Eigenschaften beider sind. In erster Linie jedenfalls, wie gezeigt worden ist, die Fähigkeit Gase zu lösen. Diese Thatsache und die Entdeckung Dumas' vom Sauerstoffe im gewalzten Silber stellen eine Analogie zwischen allen Formen der Materie her, welche sicher von Interesse für die chemische Mechanik ist. (C. r. **90**. 18—22. [5.*] Jan.)

Gasvolumetrische Bestimmung der Kohlensäure, von A. Gawalowski. (Fig. 13 bis 15 und 19 bis 21. Taf. II.) Als Messgefäss für das zu analysirende Gas verwendet Vf., je nach dem Kohlensäurereichthume desselben, zweierlei Messröhren (Fig. 19—21). *A* dient für an Kohlensäure ärmere Saturationsgase, von 10—28 p. c., wie solche in Zuckerfabriken zur Verwendung gelangen, *B* dagegen für hochprocentige Gase, wie sie z. B. bei der Soda- und Mineralwasser-Bereitung verwendet werden. Beide Röhren fassen je 200 ccm ($^1/_5$ l) und ist *A* von 0—50 ccm, *B* dagegen von 150—200 ccm in $^1/_5$ ccm getheilt. In die Mündung beider Messröhren passt ein Kautschukpfropfen, welcher ein U-förmiges Trichterrohr *C* (Fig. 13 und 14) von ungleicher Schenkellänge trägt, dessen kürzerer Schenkel knapp über dem Kautschukpfropfen abgeschnitten ist, während sich der längere Schenkel zu einem Trichter erweitert; die Schenkelröhre wird von gleichem Kaliber wie der verengte Theil von *A* und *B* gewählt. Dieser ganze Apparat sitzt auf einem breiten Korke *e*, an welchem man denselben mit einer Bindeschnur befestigt. Um mit Hülfe dieses Apparates, zu dem ausser den beschriebenen 3 Geräthen noch ein Tropfgläschen (Fig. 21) und eine gläserne Wasserschale *E* (Fig. 15) gehört, die Kohlensäure eines Saturationsgases zu untersuchen, füllt man *A* mit 8—10 procent. Salzwasser, stürzt es, mit der Mündung nach unten, in eine gleichfalls Kochsalzwasser enthaltende Schale und leitet in *A* das Gas bis zum Theilstriche 0. Die mit dem Finger geschlossene Röhre wird nun in *E*, welches Kalilauge enthält, getaucht. Durch öfteres Schwenken lässt man die Kohlensäure absorbiren, wodurch, wie bei den bisher üblichen Apparaten, Kalilauge in *A* tritt. Man bringt, nachdem keine Absorption mehr erfolgt, *C* in *E*, lässt den Schenkel sich mit Lauge füllen, setzt, indem man *C* fest auf den Kork und diesen auf den Boden von *E* aufstützt, *A* mit einer schwach drehenden Bewegung auf den Kautschukpfropfen und stellt nun aus *F* mittels Kalilauge in *A* und *C* gleiches Niveau her. Um beim Aufsetzen von *A* auf den Kautschukpfropfen letzteren nicht herabzuschieben, ist, wie man in C_1 (Fig. 13) ersieht, der kurze Schenkel bei *k* mit einem Kropfwulste versehen, der das Herabschieben des Pfropfes hindert. Man bringt den ganzen Apparat nun in ein weites hohes Becherglas mit kaltem Wasser und liest nach einiger Zeit das Niveau in *A* ab. Sollte hierbei, durch Abkühlung der im bauchigen Theile von *A* enthaltenen Luft, das Niveau in der Messröhre höher als in *C* stehen, so wird nochmals aus *F* Kalilauge in *C* bis zur gleichen Schenkelhöhe gefüllt. Es ist wichtig, dass die verengte Messröhre von *A* oder *B* und der Trichterschenkel *C* gleich weit sind, da sonst Capillarwirkung eintritt, die zu

Fehlern Anlass giebt. Untersucht man an Kohlensäure reiche Gase aus Entwicklern in Sodawasserfabriken, so wählt man das Rohr *B'*, operirt aber sonst in gleicher Weise. Die Anzahl Cubikcentimeter Gas, welche, von 0 nach aufwärts gerechnet, durch Lauge ersetzt sind, entsprechen absorbirter CO_2, daher $\times$ 5 = ccm CO_2 im Liter Gas, oder $\times$ 0,5 = Volumproc. CO_2. Sollte man in *C* zu viel Lauge gebracht haben, so dass dieses darin höher als in *A* oder *B* steht, so lüftet man langsam die Messröhre, lässt Lauge in *E* abfliessen und stellt event. von Neuem ein. Wird *B* verwendet, so geben die Zahlen rechts, mit obigen Factoren multiplicirt, die Kohlensäure, dagegen die Zahlen links, auf gleiche Weise, die Luft in Volumprocenten an.

Dieser Apparat, einfach in der Handhabung und von der Firma: Alt, Eberhardt & Jäger in Ilmenau in Thüringen zu höchst mässigen Preisen geliefert (Für Zuckerfabriken A, für Sodafabriken B), kann auch zur *Stickoxydgasmessung* bei der *Salpetersäurebestimmung* nach der Schlösing-Schulze'schen Methode mit Vortheil verwendet werden. Die Vorzüge desselben gegenüber gewöhnlichen Messröhren sind: geringere Zerbrechlichkeit, keine Glashähne, geringe Dimensionen und grösstmögliche Genauigkeit, soweit solche im Fabrikbetriebe erreichbar ist. (Z. f. anal. Chem. **6**. 560—63. Mitte Nov. 1879. Brünn.)

Apparat zur Bestimmung des Wassergehaltes der Milch von J. Petri und R. Müncke. (Fig. 16. Taf. II.) Der Apparat beruht auf demselben Princip wie der Geissler'sche Milchbestimmungsapparat (**79**. 557), nämlich Abdestilliren einer gemessenen Menge Milch im luftverdünnten Raume und Abmessen des Destillats. Man erhält somit den Wassergehalt der Milch in Volumprocenten. Der Apparat besteht aus einem geschlossenen, metallenen Wasserbehälter *A*, welcher durch die Röhre *a g* mit einem, mit dreifach durchbohrtem Korke verschlossenen, Glaskolben *B* verbunden ist. Die Röhre *d* verbindet den Kolben *B* mit dem Condensationsgefässe *D*, welches zur schnelleren Abkühlung mit einem gläsernen Mantel, durch den man kaltes Wasser circuliren lassen kann, umgeben ist. Durch die mittlere Durchbohrung geht das Rohr der Burette *C*, welche zur Aufnahme und zum Abmessen der zu untersuchenden Milch bestimmt ist. Bei Ausführung einer Bestimmung lässt man die im Wasserbehälter *A* mittels einer Weingeistlampe entwickelten Wasserdämpfe durch Oeffnen des Quetschhahnes *a* so lange den Glaskolben *B* durchstreifen, bis die Luft aus diesem und dem Condensationsgefässe *D* vollständig verdrängt ist und der Dampf aus der unteren Oeffnung von *D* austritt. Man schliesst hierauf durch die Quetschhähne das untere Ende von *D* und das Verbindungsrohr *a g* und zieht den Schlauch des letzteren von dem oberen Ende der Röhre *a* ab. Lässt man nun kaltes Wasser im Kühlgefässe um *D* circuliren, so condensirt sich der im Destillationsapparate befindliche Wasserdampf im unteren Theile des Messrohres *D*, das Volum des condensirten Wasserdampfes wird abgelesen und notirt. Hierauf lässt man aus der Burette *C* durch Oeffnen des Hahnes ein durch die Ringmarken abzumessendes Volumen der zu untersuchenden Milch in den Kolben *B* fliessen, das in der Milch enthaltene Wasser destillirt sofort ab und die Trockensubstanz bleibt zurück. Das Gewicht der letzteren kann durch die Gewichtszunahme des vorher tarirten Kolbens *B* ebenfalls bestimmt werden. Wenn das Volumen des in *D* condensirten Wassers constant bleibt, wird es abgelesen, es entspricht, nach Abzug des vor dem Einlassen der Milch gefundenen Condensationswassers, dem Wassergehalte der zur Untersuchung genommenen Menge Milch. Man kann, sobald im Kolben *B* ein luftverdünnter Raum hergestellt ist, ohne den Kolben zu reinigen und zu entfernen, mit dem Apparate mehrere Bestimmungen hinter einander ausführen. Mit demselben Erfolge kann er aber auch bei allen anderen Flüssigkeiten, die durch Destillation in Trockensubstanz und einen sich verflüchtigenden flüssigen Bestandtheil getrennt werden, angewandt werden. (D. P. 7477. Ind.-Bl. **16**. 445—46. 11. December 1879.)

Apparat zur Bestimmung der Bildungswärme des Chloralhydrates, von Berthelot. (Fig. 17. Taf. II.) Der Apparat besteht aus einer Kugel von sehr dünnem Glase, 40 mm im Durchmesser, welche unten mit einer 12 mm weiten Röhre versehen ist, durch welche die Dämpfe austreten. Am oberen Theile ist sie mit drei Tubulaturen versehen: die mittlere ist 8 mm weit u. dient zur Aufnahme eines empfindlichen Thermometers, die seitlichen sind mit Röhren verbunden, von denen die eine gerade den Wasserdampf, die andere schlangenförmig gewundene den Chloraldampf zuführt. Das Ganze steht in einem Cylinder von dünnem Glase, welcher oben und unten durch zwei Korke geschlossen ist. Der obere hat 5 Oeffnungen, von denen drei für die beiden Röhren und das in die Kugel führende Thermometer dienen, während die vierte ein zweites Thermometer trägt, und die fünfte für Einleitung des Wasserdampfes zum Heizen bestimmt ist. Endlich ist im unteren noch eine Röhre für die Abführung des verbrauchten Wasserdampfes angebracht. Die weite Röhre der Kugel taucht ausserhalb 2—3 mm tief in Wasser. Der ganze Apparat ist nicht viel grösser als eine Faust, er ist sehr einfach und leicht zu construiren. Die Masse der Dämpfe, welche im Inneren der Kugel auf einander reagiren, ist mit der zu vergleichen, welche die Kugel umgiebt, und die bekannten Eigenschaften des Dampfes garantiren eine genügende Constanz der Temperatur. (C. r. **90**. 113—14. [5.*] Jan.)

Ueber eine selbstthätige Wasserquecksilberluftpumpe, von L. v. Babo. (Fig. 18. Taf. II.) Diese ist eine Verbindung der Sprengel'schen mit einer Wasserluftpumpe und ist im Princip am leichtesten aus der Figur verständlich. *A, B, C, D, E* sind fünf senkrechte, durch die

Bögen *f, g, h, i, k, l, m* luftdicht verbundene Röhren mit den Oeffnungen *o, p, q,* von denen *o* mit der Wasserluftpumpe, *p* mit dem auszupumpenden Apparate verbunden wird, während *q* mit einem Hahne versehen, die einzulassende Luft regulirt. Man giesst durch *o* Quecksilber in das Röhrensystem; dieses füllt *B g C* und fliesst durch die Röhre *D*, die von *k* bis *l* eine Sprengel'sche Luftpumpe bildet, in die Bögen *k, m* und *f* ab. Setzt man nun die Wasserluftpumpe in Thätigkeit, so werden *A, B, E* ausgepumpt; durch den nicht vollständig geschlossenen Hahn *q* tritt Luft ein, dehnt sich aus und treibt Quecksilber durch *f* und *A* in *B* und durch den hier entstehenden Ueberdruck in die Fallröhre *D*, die in *k* unter dem Niveau des Quecksilbers mündet u. s. f. Der Bogen *q m k* hat zweckmässig Barometerhöhe, besonders bei nicht constantem Wasserdrucke, doch genügt gewöhnlich eine Länge von 3—4 dm. Um den Apparat solider zu machen, hat Babo bei einer neuen Construction die Röhren möglichst ineinander gelegt und zwar das Fallrohr *D* in das Langrohr *C*, welches letztere wieder in *B* so eingesenkt ist, dass es mit diesem den umgekehrten Heber *BC* bildet. Auch kann alsdann durch zweckmässige Verbindungen mit Kautschuk etc. die Fallröhre leicht herausgenommen und erneuert werden. Der vollständige und sichere Erfolg hängt von der richtigen Wahl der Dimensionen und anderen Nebenumständen ab. (Ber. d. Nat.-Ges. zu Freiburg **2.**; Beibl. **3.** 738—39.)

Zur Bestimmung der atmosphärischen Wasserdampfes, von Fr. Rüdorff. (Fig. 22. Taf. II.) Eine dreihalsige Flasche ist mit einem Manometer, einer in Zehntel-Cubikcentim. getheilten Bürette und einem Luftzuführungsrohre versehen. Sie wird mit der zu untersuchenden Luft gefüllt und dann geschlossen. Lässt man jetzt aus der Bürette Schwefelsäure nachfliessen, so vermindert sich der Druck und das Manometer sinkt. Wenn man das Zufliessen der Schwefelsäure so lange fortsetzt, bis der ursprüngliche Druck wieder hergestellt ist, so ist das Volumen derselben gleich dem Volumen des absorbirten Wasserdampfes. Hieraus und aus dem bekannten Inhalte der Flasche berechnet man den Procentgehalt des Wasserdampfes. (Ber. Chem. Ges. **13.** 149—52. 9 Febr. [21. Jan.])

Ueber die chemische Beständigkeit von Explosionsstoffen, von Philipp Hess. (Fig. 23. Taf. II.) Handelt es sich darum, einen Sprengstoff längere Zeit aufzubewahren, so ist zu untersuchen, wie lange derselbe eine Erwärmung auf höhere Temperatur verträgt, ohne sich zu zersetzen. Hierzu dient der abgebildete Apparat. 0,5 g des Sprengstoffes werden mit einem Porcellanschiffchen in das Glasrohr *R* gebracht, welches sich in einem mittels Gasbrenner *B* und dem Bunsen'schen Thermoregulator *T* auf gleiche Temperatur erhaltenen Luftbade mit Thermometer *t* befindet. Der Schlauch *d* führt zu einem Aspirator, mit welchem durch den Apparat atmosphärische Luft angesaugt wird, die im Kölbchen *a* mit Jodkaliumstärke und in den Röhren *b* und *c* mit Kali und Chlorcalcium von Ozon, Kohlens. bez. Wasser befreit wurde und die im Rohre *R* aus dem Sprengstoffe entwickelten Gase in die Flaschen *h* und *l* mit Jodzinkstärke führt. Als erstes Zeichen einer Zersetzung bildet sich in der Flasche *h* unter der Mündung des Rohres *R* ein blauer Ring; dann färbt sich die ganze Flüssigkeit. Nach den Versuchen von Hess wird man einen Nitrosprengstoff für langjährige Aufbewahrung noch geeignet halten dürfen, wenn bei 70° die erste Spur einer Zersetzung nicht vor 10 Min., die spurenweise Färbung der Flüssigkeit in der Flasche *h* aber nicht vor 20 Min. eintritt. (Mitth. ü. Gegenst. d. Artill.-Wes. 1879. 345; P. J. **234.** 43—44. 1. Oct. 1879.)

Inhalt: Babo, L. v., Selbstthätige Wasserquecksilberpumpe 191. — Berthelot, Apparat zur Best. der Bildungswärme des Chloralhydrates 191. — Bertoni, G., Umw. des Hydroxylamins 177; Darst. von Hydroxylamin 17[illegible] — Braunlechner, Aug., Beiträge zur Zinktitration 187. — Croix, Darst. von kohlens. Alkalien mittels Trimethylamin 187. — Deville, H. Sainte-Claire, Ueber die durch die Diffusion veranlasste Bewegung in Gasen u. Flüssigkeiten 189. — Docte, G. Le, Prüfungsapparat für Alkalität und Säuregehalt der Rübensäfte in Zuckerfabriken 185. — Drechsel, E., und R. Kräger, Zur Kenntniss des Cyanamids 177. — Gawalowski, A., Gasvolum. Best. der Kohlens. 190. — Godefroy, Gasbrenner 187. — Guérin, G., Continuirlich wirkender Deplacirungsapparat [illegible] — Hager, H., Rothwerden der Carbols. 178. — Hess, Ph., Chem. Beständigk. von Explosionsstoffen 192. — H[illegible]leben, v., Ofen zur Herstell. von Terpentinöl 182. — Knies, und H. v. Jüptner, Quetschhahn 179. — Kur[illegible] C., Apparat zur Herstell. von Nitroglycerin 180. — Laurent, L., Saccharimeter 185. — Leeds, A. R., Ozonisat. 186. — Liebig, M., Apparat für technischen Gasanalyse 179. — Morley, H. F., Methylirte Dioxäthylenamine 17[illegible] Müller, W. v., Hydroxylvaleriansäuren und Angelicasäuren 177. — Petri, J., und R. Müncke, Apparat zur Bestimmung des Wassergeh. der Milch 191. — Pribram, R., und Al. Handl, Spec. Zähigkeit der Flüssigk. u. ihre Beziehung zur chem. Constitution 182. — Rosicki, J., Darst. der Isobernsteins. 177. — Rüdorff, Fr., Bestimm. des atm. Wasserdampfes 192. — Salomon, F., Gehaltsermittelung gefärbter Säuren 181. — Sarauw, Gebr. [illegible] Chinone 178. — Scheibler's elektrischer Thermoregulator 180. — Scholz, Th., und L. Thieme, Gewinnung des bei der Coakesfabrication entweichenden Ammoniaks 186. — Schreiner, L., Reaction von Chlorkohlensäure-Aether auf einige Aminbasen 178. — Schulze, H., Vorlesungsapparat 186. — Schwarzenbach, V., Ein neuer Schüttelapparat 180. — Than, C. v., Apparat zum Desinficiren durch Hitze und Carbolsäure 179. — Wahl, Perbromirung höherer Paraffine 177.

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

№ 13. **Chemisches Central-Blatt.** 31. März 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang. 26188

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

HARVARD COLLEGE LIBRARY

P. de Mondesir, *Vergleichung der Curven gesättigter Dämpfe.* V. Regnault hat für die Spannung eines jeden Dampfes eine empirische Formel gegeben, aus der er eine Tabelle berechnete und Curven ableitete. Ueber die Aehnlichkeiten und Verschiedenheiten im Verhalten der Dämpfe spricht er sich nicht aus. Auf Grund der Regnault'schen Zahlen hat Verf. die Analogien und Abweichungen studirt, die die verschiedenen Dämpfe unter einander zeigen. R. hat Spannungstafeln von 5 zu 5° gegeben. Aus einer dieser Tafeln nahm Vf. ebenfalls gleiche Temperaturintervalle, z. B. von 10 zu 10°, und die dazu gehörigen Spannungen; aus einer anderen Tafel bestimmte er durch Interpolation dieselben Spannungen und suchte die dazu gehörigen Temperaturen; so wurden vergleichbare Zahlen erhalten. Für Schwefel- und Aetherdampf ergab sich:

Gemeinsam. Spannung der Dämpfe	Temperatur d. Schwefels	Differenzen	Temperaturen des Aethers	Differenzen
272,31°	390°	20°	8,77°	8,96°
395,20	410	20	17,73	8,97
560,98	430	20	26,70	8,98
779,89	450	20	35,68	9,01
1063,17	470	20	44,69	9,02
1422,88	490	20	53,71	9,03
1871,57	510	20	62,74	9,04
2421,97	530	20	71,78	9,01
3086,51	550	20	80,79	8,99
3877,08	570		89,78	

Da man von den Temperaturen und Spannungen des Schwefels ausgegangen ist, so sind ausschliesslich die des Aethers zu beachten. Deshalb beschränkt sich Verf. bei den folgenden Dämpfen auf die Angabe dieses wesentlichen Umstandes.

Ammoniak, gewählte Differenz	Alkohol-Differenzen	Phosphorchlorür, gew. Differenz	Schwefelkohlenstoff Differenz	Aethyljodür gewählte Differenz	Chlorkohlenstoff Differenz
10°	12,49°	10°	9,42°		
10	12,48	10	9,51	10°	9,79°
10	12,51	10	9,53	10	9,87
10	12,54	10	9,56	10	9,94
10	12,52	10	9,59	10	9,98
10	12,54	10	9,55	10	9,98
10	12,64	10	9,53	10	9,98

Um die Temperaturzunahme eines Dampfes zu finden, genügt es die Differenzen zu vergleichen; um aber zu einem allgemeinen Gesichtspunkte zu gelangen, muss man diese Differenzen zu der für den ersten Körper gewählten constanten Differenz dadurch, dass man die Quotienten nimmt, in Beziehung bringen und schliesslich alle auf einen Dampf beziehen. Diese Verhältnisse bilden für die Dämpfe eine Art Proportionalzahlen, welche Vf. *Parameter* nennt. Die Parameter bezeichnen also diejenigen Grade, welche von einer bestimmten Spannung an für die Dämpfe einer gleichen Spannungszunahme entsprechen. Sind die successiven Differenzen nicht constant, so muss man für den Parameter einen mittleren Werth annehmen, oder, was richtiger erscheint, den Werth beim gewöhnlichen Siedepunkt. Sind die Differenzen constant, so haben die beiden Dämpfe dieselbe Formel mit den Parametern als Factoren des Exponenten *t*. Um in diesem Falle die beiden Curven zu identificiren, braucht man nur eine jede für eine Thermometerscale zu construiren, welche umgekehrt proportional ist dem Parameter. Sind die Differenzen variabel und verfährt man ebenso mit dem für den Parameter gewählten constanten Werth, so sind die Curven nicht identisch, sondern nur mehr oder weniger annähernd. Aber die Transformation ist trotzdem interessant, weil sie auf einen Blick die Bedeutung des Parameters zeigt. Zeichnet man die 28 Curven Regnault's so, dass sie alle durch einen Punkt gleicher Spannung gehen, so hat man ein Bündel, welches von dem Durchschnittspunkte an rasch auseinander geht. Die Curve der Kohlensäure steht an dem einen, die des Schwefels an dem anderen Rande, und alle übrigen liegen zwischen ihnen. Verfolgt man das Bündel, so sieht man, dass, während die Kohlensäurecurve einige 60 Grad durchlaufen hat, die des Schwefels, um zu derselben Höhe der Ordinate zu gelangen, 225° durchlaufen muss. Die Breite des Bündels im Sinne der Temperaturaxe ist die Differenz der beiden Ränder, nämlich 160°. (C. r. **90.** 360—63. [23.*] Febr.)

J. M. Crafts, Ueber die *Dichte einiger Gase bei hoher Temperatur*. Ein grosser Vorzug der Meyer'schen Methode besteht darin, dass man sofort erkennt, wenn der Versuch in unregelmässiger Weise verläuft. Beobachtet man den Eintritt des Gases in die graduirte Röhre, so gewinnt man bald eine Sicherheit darin, abzuschätzen, ob die Substanz, deren Dampfdichte bestimmt werden soll, noch nicht genügend oder schon zu stark erhitzt worden ist. Letzteres zeigt sich in augenfälliger Weise beim *Ammoniak*. Wenn man 10 ccm desselben in einen mit reinem Stickstoff gefüllten auf 1300° erhitzten Cylinder eintreten lässt, so werden dadurch im Anfang nur 10,3 ccm N vertrieben; bald aber steigt das Volum auf 11,5 (nach 6 oder 7 Min.). Kehrt man das Experiment um, indem man Ammoniak durch Stickstoff deplacirt, so bleibt von ersterem genug im Cylinder zurück, um dieselbe Zersetzungserscheinung mit Volumvergrösserung beobachten zu lassen. Bei diesem Versuch kann also im Anfange eine kurze Zeit lang die normale Dichte beobachtet werden, bevor das Resultat durch die Zersetzung ungenau wird. Auch in anderen Fällen gelingt es mitunter, die richtige Zahl für die Dichte zu erhalten, bevor eine secundäre Reaction eintritt.

Experimentirt man mit Gasen, welche keine anormale Reaction geben, so ist man durch die Schnelligkeitü überrascht, mit welcher das Volum stabil wird. Verdrängt man z. B. Luft bei 1350° durch kalte Luft, so ist schon nach einer Minute völlige Constanz des Volumens erreicht.

Der Vf. hat diese Methode anzuwenden versucht, um die Dissociationsspannung eines Gases, welches sich unter Condensation aus seinen Bestandtheilen bildet, z. B. CO_2, zu bestimmen; allein die höchste Temperatur des Perrot-Ofens reichte dazu nicht aus. Man erhielt bei einer Reihe von Versuchen für 10 ccm Kohlensäure 10,03, 10,01, 10,00, 10,0[illegible], 9,95, 9,00 und 10,09 ccm Stickstoff. Wird der Porcellancylinder mit CO_2 gefüllt, so deplaciren 10 ccm N: 9,95, 9,00, 9,91, 9,98 und 9,93 CO_2.

Es ist offenbar, dass man bei diesen Versuchen nichts anders als den relativen Ausdehnungscoëfficienten der beiden Gase bei einer annähernd genau bekannten Temperatur bestimmt. Die Versuche mit Kohlensäure ergaben für 0° bis 1350° $\alpha = 0{,}003675$, statt 0,00371 für 0°-100° (für Stickstoff $\alpha = 0{,}00367$.)

Versuche mit *Wasserstoff* und *Wasserdampf* zeigten eine geringe Durchlässigkeit des glühenden Porcellans für beide; für jenen: 1 bis 2 mg per Stunde. — Die *Salzsäure* zeigte bei den höchsten Temperaturen eine normale Dampfdichte. (C. r. **90.** 309—12. [16.*] Februar.)

Lothar Meyer, Zur Geschichte der *periodischen Atomistik*. Vf. geht auf die Entstehungsgeschichte der Periodicität der Atomgewichte ein, um nicht den Antheil, den er selbst daran genommen hat, der Vergessenheit anheimfallen zu lassen. (Ber. Chem. Ges. **13.** 259—65.)

Julius Thomsen, *Thermochemische Untersuchungen:* XXX. Ueber *die kohlens. Salze*. In einer früheren Abhandlung (Pogg. Ann. **140.** 516) hat Vf. seine Versuche über die Lösungswärme der Kohlensäure, sowie über die Wärmetönung bei der Neutralisation derselben mittels Natron näher beschrieben. Die vorliegende Abhandlung enthält eine Gruppe von Versuchen, welche dazu dienen, die Neutralisationswärme der Kohlensäure für andere Basen zu bestimmen, wonach dann die Bildungswärme der kohlensauren Salze berechnet werden

kann. Da die Neutralisationswärme des kohlensauren Natrons nach den citirten Versuchen bekannt ist, so genügt demnach eine Messung der Wärmetönung bei der Zersetzung eines in Wasser gelösten Salzes der fraglichen Basis mittels einer Lösung von kohlensaurem Natron, um die Neutralisationswärme des resultirenden kohlensauren Salzes berechnen zu können.

Die Untersuchung umfasst die kohlensauren Salze von Baryt, Strontian, Kalk, Manganoxydul, Cadmiumoxyd, Bleioxyd und Silberoxyd, welche alle als wasserfreie Salze bei der genannten Reaction ausgeschieden werden. Sowohl die Lösung der Salze, als diejenige des kohlensauren Natrons enthielten für jedes Aequivalent Salz 400 Mol. Wasser, z. B. $BaCl_2 + 400H_2O$, $Ag_2N_2O_6 + 400H_2O$, $Na_2CO_3 + 400H_2O$. Aus den Beobachtungen ergab sich die Wärmetönung bei der Zersetzung des kohlensauren Natrons auf nassem Wege mittels $BaCl_2$ + 1350c; $SrCl_2$ + 230; $CaCl_2$; — 2080; $MnSO_4$ — 2050; $CdSO_4$ + 370; PbN_2O_6 + 6110; $Ag_2N_2O_6$ + 10480. Mittels dieser Werthe kann man nun die Neutralisationswärme der Kohlensäure für die verschiedenen Basen berechnen, z. B.

$$1350c = (BaOAq, CO_2) + (Na_2OAq, 2HClAq) - (BaOAq, 2HClAq) - (Na_2OAq, CO_2).$$

Nach den oben citirten Untersuchungen beträgt die Neutralisationswärme des kohlensauren Natrons:

$$(Na_2OAq, CO_2) = 26060c,$$

wenn gasförmige Kohlensäure auf Natronlösung wirkt; für in Wasser gelöste Kohlensäure beträgt die Wärmetönung nur $(Na_2OAq, CO_2Aq) = 20180c$, weil die Absorptionswärme der Kohlensäure, $(CO_2, Aq) = 5880c$, sich alsdann nicht der Neutralisationswärme hinzuaddirt. Da die Neutralisationswärme der Basen für Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure nach des Vfs. Untersuchungen bekannt ist (Pogg. Ann. **143**. 529), so sind alle Daten zur Berechnung des unbekannten Werthes $(BaOAq, CO_2)$ bekannt. Die Berechnung giebt die folgenden Resultate:

Taf. I. Reaction auf nassem Wege		Taf. 2. Reaction auf trocknem Wege	
B.	(B,CO_2Aq)	RO	(RO,CO_2)
Na_2OAq	20180 c	BaO	55580 c
BaOAq	21820	SrO	53230
SrOAq	20550	CaO	42490
CaOAq	18510	—	—
MnO_2H_2	13230	—	—
CdO_2H_2	12990	PbO	22580
PbO	16700	Ag_2O	20060
Ag_2O	14180	—	—

In der ersten Tafel reagirt, den Formeln entsprechend, eine wässerige Lösung von Kohlensäure auf in Wasser gelöste Alkalien und alkalische Erden, auf die Hydrate des Mangans und Cadmiums und auf die wasserfreien Oxyde des Bleies und Silbers. In der zweiten Tafel reagirt dagegen gasförmige Kohlensäure auf wasserfreie Oxyde. Die Kohlensäure gehört zu den schwächsten Säuren; die Wärmetönung bei der Neutralisation derselben in wässriger Lösung mittels Natronhydrat ist derjenigen der Borsäure, der salpetrigen und der unterchlorigen Säure gleich; sie ist kleiner als diejenige der Essigsäure, grösser als diejenige des Schwefelwasserstoffes in wässriger Lösung; die respective Wärmetönung ist 26310, 20180 und 15480°, und im Einklang mit diesen Zahlen zersetzt die Essigsäure die kohlensauren Salze, während die Kohlensäure die Sulfhydrate zersetzt. Die unlöslichen kohlensauren Salze lösen sich bekanntlich in verdünnten Säuren; die Lösung ist gewöhnlich von einer Wärmeentwickelung begleitet, die grösser oder geringer wird, je nachdem die Kohlensäure als wässrige Lösung oder theilweise als gasförmige Säure resultirt; doch giebt es unter den schweren Metallen einige kohlensaure Salze, deren latente Lösungswärme so gross ist, dass die Wärmetönung bei dem Auflösen derselben in verdünnter Säure negativ wird. Es ist z. B. die Wärmetönung beim Auflösen des kohlensauren Silberoxydes in verdünnter Salpetersäure — 3300 bis — 9180c, je nachdem die Kohlensäure gelöst bleibt oder entwickelt wird.

Aus der Tafel 2, welche die Wärmetönung bei der Vereinigung der gasförmigen Kohlensäure mit den wasserfreien Oxyden enthält, geht demnach umgekehrt diejenige Wärmemenge hervor, welche bei der Zersetzung dieser Salze absorbirt wird; sie beträgt von 20060c beim kohlensauren Silberoxyd bis 55580c beim kohlensauren Baryt und steht im Einklang mit der ungleichen Beständigkeit dieser Salze in der Hitze. Von praktischer Bedeutung möchte der für die Zersetzung des kohlensauren Kalkes gefundene Werth:

$$(CaO, CO_2) = 42490c,$$

sein, indem er diejenige Wärmemenge angiebt, welche bei der Zersetzung des Kalksteines im Kalkofen verbraucht wird. Da der Formel $CaCO_3$ ein Gewicht von 100 entspricht, so

wird 425c diejenige Wärmemenge, welche bei der Zersetzung von einem Gewichtstheil kohlensauren Kalks in Kalk und Kohlensäure absorbirt wird.

Aus den in der Tafel 1 enthaltenen Werthen und den von ihm früher publicirten Werthen der Oxydationswärme der Metalle berechnet Vf. die Bildungswärme der kohlensauren Salze (R, O, CO_2) und (R, O_2, CO), sowie die Differenzen zwischen dieser und der der schwefelsauren und salpetersauren Salze, worauf verwiesen sei. (Journ. pr. Chem. **21**. 38—45. Januar. Kopenhagen.)

H. Hammerl, Einwirkung von *Wasser auf Fluorsilicium und Fluorbor; Auflösung von Cyan in Wasser.* 1. *Fluorsilicium.* Vf. leitete zur Bestimmung der Reactionswärme das Gas in Wasser innerhalb des Calorimeters. Man fand für SFl_4 = 104 g und überschüssiges Wasser im Mittel 22,34 cal. Das Wasser absorbirt bei diesem Versuche ungefähr sein zwölffaches Volumen Fluorsilicium.

2. *Fluorbor.* Die Zersetzung desselben in Borsäure und Borfluorwasserstoff ergab für BFl_3 = 68 g im Mittel 24,52 cal. 1 ccm Wasser hatte bei zwei Versuchen 65 ccm, bei zwei anderen 33 ccm Gas absorbirt.

3. *Cyan.* Um die Lösungswärme desselben zu bestimmen, leitete Vf. dasselbe in eine dünnwandige Flasche, welche 500—600 ccm Wasser enthielt; das Cyan wurde durch die Gewichtszunahme des Gefässes bestimmt. Man fand für CN = 26 g im Mittel 3,4 cal oder 6,8 cal für das Molecularvolum = 22,32 l. Die Genauigkeit dieser Zahl ist wegen der geringen Gasmenge (ca. 1 g) nicht völlig verbürgt. Immerhin ergiebt sich, dass die Lösungswärme des Cyans ihrer Grösse nach vergleichbar ist mit der derjenigen Gase welche mit Wasser keine festen Verbindungen geben, z. B. Brom (+8,3), Chlor (+3,0), Schwefelwasserstoff (+4,7), Kohlensäure (+5,6), Cyanwasserstoff (+6,1). (C. r. **90**. 312 bis 313. [16.*] Febr. Paris, Berthelot's Labor.)

Julius Thomsen, Die wichtigsten numerischen Resultate der Untersuchung über die *Affinitätsphänomene der Metalle.* Aus 30 Untersuchungen, die der Verf. im Laufe von 17 Jahren in Pogg. Annalen und im Journ. f. prakt. Chem. veröffentlicht hat, stellt er in der vorliegenden Arbeit die Resultate in tabellarischer Form und unter folgenden Rubriken zusammen:

1. Bildungswärme und Lösungswärme der wasserfreien und wasserhaltigen Chlorverbindungen.
2. Bildungswärme und Lösungswärme der wasserfreien und wasserhaltigen Bromverbindungen.
3. Bildungswärme und Lösungswärme der wasserfreien und wasserhaltigen Jodverbindungen.
4. Bildungswärme verschiedener Metallhaloidwasserstoffsäuren.
5. Bildungswärme der Oxyde und deren Hydrate.
6. Bildungswärme der Schwefelmetalle und der Sulfhydrate.
7. Neutralisationswärme der Basen für Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Essigsäure.
8. Wärmetönung bei der Reaction von gasförmigen Wasserstoffsäuren auf wasserfreie Oxyde.
9. Wärmetönung bei der Bildung der Sulfate nach der Formel (R, O_2, SO_2, nH_2O) u. Lösungswärme derselben.
10. Wärmetönung bei der Bildung der wasserfreien Nitrate aus ihren Elementen.
11. Wärmetönung bei der Bildung der Nitrate nach der Formel (R, O_2, N_2O_4, nH_2O) und Lösungswärme derselben.
12. Wärmetönung bei der Bildung der Sulfate und Nitrate in wässeriger Lösung nach der Formel (R, O, QAq).
13. Bildungs- und Lösungswärme der Dithionate.
14. Bildungswärme der Carbonate.
15. Bildungs- und Lösungswärme einiger Doppelsalze.
16. Wärmetönung bei der Zersetzung von Metallsalzen durch Schwefelwasserstoff.
17. Energie verschiedener galvanischer Combinationen.

Indem wir auf diese interessante Zusammenstellung verweisen, möge nur die letzte Tabelle hier eine Stelle finden, welche die genaue *Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft der galvanischen Combinationen von der durch den chemischen Process entwickelten Wärme* darlegt, und zwar für solche Combinationen, wo keine Nebenwirkungen eintreten:

Energie verschiedener galvanischer Combinationen.

	Galvanische Combination	Chemische Reactionen derselben	Entsprechende Wärmetönung	Energie der Combination absolute	Energie der Combination auf diejenige der Daniell'schen Elemente als Einheit bezogen
1	Zink Schwefelsäure	+ (Zn, O, SO_3Aq)	+106090 c	50130 c	1,00
	Kupfersulfat Kupfer	— (Cu, O, SO_3Aq)	— 55960		
2	Zink Schwefelsäure	+ (Zn, O, SO_3Aq)	+106090	16590	0,33
	Cadmiumsulfat Cadmium	— (Cd, O, SO_3Aq)	— 89500		
3	Zink	+ (Zn, Cl_2, Aq)	+112840	54080	1,08
	Salzsäure Chlorsilber	— (Ag_2, Cl_2)	— 58760		
4	Zink	+ (Zn, O, SO_3Aq)	+106090	37730	0,75
	Schwefelsäure Platin	— (H_2, O)	— 68360		
5	Zink Schwefelsäure	+ (Zn, O, SO_3Aq)	+106090	96080	1,92
	Salpetersäurehydrat Platin	— (N_2O_4, O, H_2O)	— 10010*		
6	Zink Schwefelsäure	+ (Zn, O, SO_3Aq)	+106090	82340	1,64
	Verd. Salpeters. sp. G. 1,25. Kohle	— $\frac{1}{3}$(N_2O_2,O_3,11H_2O)	— 23750		
7	Zink Schwefelsäure	+ (Zn, O, SO_3Aq)	+106090	99790	1,99
	Chromsäure Kohle	— $\frac{1}{3}$(Cr_2O_3, O_3, Aq)	— 6300		

* Der Werth 10010 c gilt für die Reaction, wenn die gebildete Untersalpetersäure von der Salpetersäure zurückgehalten wird und demnach keine Gasentwickelung entsteht.

Das erste Beispiel umfasst das Daniell'sche Element: Zink in stark verdünnter Schwefelsäure, Kupfer in Kupfersulfatlösung. Die chemische Wirkung ist die Bildung des Zinksulfates und die Zersetzung einer äquivalenten Menge von Kupfersulfat; die Summe der entsprechenden Wärmetönungen giebt die Energie der Elemente, für ein Atom Zink 50130 Wärmeeinheiten. Vor mehr als 20 Jahren hat Vf. durch eine Reihe von Versuchen nachgewiesen (Schriften der Gesellschaft der Wissensch. zu Kopenhagen [5] 5. 153. 1858, mitgetheilt auf der Naturforscherversamml. zu Christiania im J. 1856), dass im Daniell'schen Elemente die ganze durch den chemischen Process entwickelte Energie als strömende Elektricität auftritt. In allen Combinationen, die sich wie das Daniell'sche Element verhalten, und wo ebenfalls keine Nebenwirkungen stattfinden, muss demnach die elektromotorische Kraft der Combination der durch den chemischen Process entwickelten Energie proportional sein; ein Blick auf die Zahlen der letzten Spalte zeigt die Uebereinstimmung der Theorie mit der Erfahrung. Das zweite Beispiel ist die Zink-Cadmiumkette, dessen Wärmetönung und elektromotorische Kraft $\frac{1}{3}$ der Daniell'schen ist. Das dritte Beispiel ist die Chlorsilberkette, dessen elektromotorische Kraft um ein Geringes grösser ist als diejenige der Daniell'schen. Das vierte Beispiel bezieht sich auf die einfache Zink-Platinkette; die berechnete elektromotorische Kraft ist nur als ein Maximum zu betrachten, welches erst bei sehr grossen Platten und starken Strömen annähernd erreicht wird; bei kleineren Platten wird dieselbe durch die stärkere Polarisation vermindert. Das fünfte u. sechste Beispiel umfasst die Bunsen'sche und Grove'sche Kette mit Salpetersäure; die chemische Reaction ist hier abhängig von der Concentration der Säure; für Salpetersäurehydrat gilt die erste, für Salpetersäure von etwa 1,25 spec. Gew. die zweite Angabe. Im ersten Falle bildet sich Untersalpetersäure, welche sich in der Salpetersäure löst; im

zweiten Falle entwickelt sich Stickoxyd; die erste Reaction giebt für die Kette eine grössere Wärmeentwickelung, und die daraus folgende elektromotorische Kraft 1,92 ist demnach als das Maximum dieser Combination zu betrachten, welches doch in der That nicht erreicht wird, weil man nie reines Salpetersäurehydrat verwendet; gewöhnlich findet man für starke Salpetersäure den Werth 1,8 oder etwas mehr; die zweite Reaction entspricht einer Kette mit schwacher Salpetersäure, und die elektromotorische Kraft 1,64 ist als das etwaige Minimum der Combination zu betrachten, welchem die Kette durch längere Benutzung und Abschwächung der Säure sich nähert. Schliesslich zeigt das siebente Beispiel die Constanten der Chromsäurekette, in welcher Chromsäure zu schwefelsaurem Chromoxyd reducirt wird. Alle Angaben gelten für eine stark verdünnte Schwefelsäure, etwa 400 Mol. Wasser enthaltend; für die gewöhnlich benutzte Concentration von 20 bis 40 Thln. Wasser gegen 1 Thl. Säure wird die Energie etwa 1000 Wärmeeinheiten grösser, und die elektromotorische Kraft im Verhältnisse zu derjenigen des Daniell'schen Elementes etwa um 0,02 grösser. Die berechneten Werthe sind selbstverständlich nur als Maximalwerthe für die bestimmte Combination zu betrachten, die nur bei frischen Elementen erreicht werden. (Journ. pr. Chem. **21.** 46—77. Januar. Kopenhagen.)

Berthelot, Ueber die *Verbindungswärme der Ueberschwefelsäure.* Dieselbe wurde bestimmt, indem man die durch Elektrolyse erhaltenen Flüssigkeiten mit 15 bis 20 Volumen Wasser verdünnte und successive mit einer Lösung von Jodkalium und schwefliger Säure behandelte. Ein besonderer Versuch, angestellt unter denselben Bedingungen, indem man das Jodkalium mit einer Schwefelsäure-Lösung von gleichem Titer mischte, diente zur Vervollständigung des Beobachtungsmateriales.

S_2O_7 verdünnt + SO_2 verd. + 3HO = $3(SO_3HO)$ verdünnt.)

Erste Flüssigkeit enth. 100,9 g S_2O_7 im Liter	. . . .	+ 46,0 cal
Zweite Flüssigkeit enth. 34,6 g „ „	. . . .	+ 46,2 „
Dritte Flüssigkeit enth. 86,9 g „ „	. . . .	+ 45,7 „

Da die Reaction SO_2 + O + OH = SO_3HO verd. entw. +32,2, so giebt:

S_2O_7 verd. + 2HO = $2(SO_3HO)$ verdünnt + O.

+13,8' +14,0, +13,5, im Mittel +13,8 cal.

Die Bildung dieser Säure aus Sauerstoff und Schwefelsäure: $2SO_3$ verdünnt + O = S_2O_7 verdünnt, ist demnach endothermisch: —13,8. Die Bildung aus den Elementen: S_2 — O_7 + Wasser = S_2O_7 würde geben + 126,6.

S_2O_4 gelöst + O_3 = S_2O_7 verdünnt = . . . +50,6.

Die directe Bildung der Ueberschwefelsäure ist also möglich, wenngleich sie durch die Tendenz des Systemes zum thermischen Maximum, d. h. zu Schwefelsäure, im Allgemeinen gehindert wird. Gleichwohl hat Schützenberger neuerlich bei der Verbrennung des Schwefels in trocknem Sauerstoffe die Bildung einer geringen Menge Ueberschwefelsäure beobachtet.

Dieselben Werthe galten auch nahezu für die Bildung der Ueberschwefelsäure durch Elektrolyse, z. B. aus der Säure SO_4H + 6,8HO. In der That hat die Verdünnung dieser letzteren Lösung fast dieselbe Wärmemenge entwickelt, als die Verdünnung einer äquivalenten Lösung (1,527 statt 1,593), nämlich einer Lösung, welche fähig ist, die gleichen Mengen Schwefelsäure und Wasser unter Verlust ihres überschüssigen Sauerstoffes zu regeneriren, welche aber thatsächlich $^1/_6$ Ueberschwefelsäure und $^5/_6$ Schwefelsäure enthält. Die durch die Entwickelung des Sauerstoffes aus der Lösung erzeugte Wärme, sei diese verdünnt = + 13,8, sei sie concentrirt, ist demnach kaum verschieden. Hierdurch erklärt sich die Leichtigkeit, mit der sich diese Lösungen freiwillig u. continuirlich zersetzen. Allerdings ist die Zersetzung der concentrirten Lösung schneller als die der verdünnten, ohne Zweifel wegen der Tendenz der Schwefelsäure, höhere Hydrate zu bilden. Die Wärmemenge, welche entwickelt wird, wenn das Schwefelsäurehydrat dem Wasserstoffsuperoxyd Wasser entzieht, um Dihydrat zu bilden (+ 3,1) übersteigt ein wenig die bei der Umwandlung von Wasserstoffsuperoxyd in Ueberschwefelsäure absorbirte (—3,0), woraus sich diese Reaction erklärt.

Die thermischen Resultate erklären ferner die freiwillige Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei der Aufbewahrung gewisser Lösungen von Ueberschwefelsäure, denn sie entwickeln unter diesen Umständen + 3,0 cal. Sie beansprucht übrigens eine gewisse präliminäre Arbeit, weil sie nur unter der Bedingung einer gleichzeitigen Zersetzung der Ueberschwefelsäure unter Entwickelung von Sauerstoff erfolgt. Uebrigens ist sie limitirt, wegen der Dissociation der Schwefelsäure- und Ueberschwefelsäurehydrate, besonders des Dihydrates, welches eine umgekehrte Reaction zu bewirken strebt. Zwischen diesen beiden Grenzen kann sich, wie Vf. gezeigt hat, eine bestimmte Verbindung von Wasserstoffsuperoxyd und Ueberschwefelsäure S_2O_7 + $2H_2O$ bilden (s. die folgende Mitth.).

Einwirkung von Jodkalium auf Wasserstoffsuperoxyd. Völlig neutrales Jodkalium giebt mit H_2O_2 nur eine ganz schwache Färbung, welche man vielleicht der Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure oder der Substanz des Glases zuschreiben kann. Die Reaction

ist stärker, wenn Säuren zugegen sind, eine Wirkung, die man der Oxydation der freigemachten Jodwasserstoffsäure zuschreiben muss. Die thermische Reaction zeigt einige eigenthümliche Umstände. Bei einem Versuche wurde reines Wasserstoffsuperoxyd mit Jodkalium und überschüssiger Schwefelsäure und darauf mit schwefliger Säure versetzt; es ergab sich + 43,0 cal. Zieht man davon wie oben + 32,2 ab, so erhält man + 10,8 als Zersetzungswärme des HO_2 in Wasser und freien Sauerstoff. Dieselbe Zahl hat Vf. auf einem ganz anderen Wege erhalten, der indess besondere Schwierigkeiten darbot. Denn die Reaction des sehr stark sauern Jodkaliums auf HO_2 geht successive von Statten und giebt Zwischenproducte. Nach Ablauf einer halben Stunde ist sie noch sehr langsam und lange nicht vollendet; die rasche Endreaction der schwefligen Säure ergab + 19,1 statt + 10,9; sie hat sich demnach auf einen anderen Körper als das Jod erstreckt. Die Summe der beiden Effecte entsprach gleichwohl einem vollständigen Cyclus, wovon sich Vf. durch die Analyse der Producte überzeugt hat. Diese Art der Wirkung des Wasserstoffsuperoxydes contrastirt mit der der Ueberschwefelsäure auf das Jodkalium, welche, wie die Versuche zeigen, momentan und vollständig ist.

Was die Verbindung der Ueberschwefelsäure mit Wasserstoffsuperoxyd, $S_2O_7 + 2HO_2$ anbetrifft, so zeigt sie, mit ihrem zwanzigfachen Gewichte Wasser verdünnt, die thermischen Eigenschaften beider Composanten: eine erste rasche Reaction auf Jodkalium wird von einer viel langsameren gefolgt, allein durch schweflige Säure kann der Cyclus vervollständigt werden. Vf. erhielt:

$$\left.\begin{array}{ll}\text{Erste Reaction (KJ, sauer)} & +\ 30{,}4 \\ \text{Zweite Reaction }(SO_2) & +\ 14{,}0\end{array}\right\}\ \text{Säure} + 44{,}4$$

Zieht man davon die Oxydationswärme der schwefligen Säure durch freien Sauerstoff + 32,2, ab, so hat man 12,2. Die Zahl muss zu $^1/_3$ auf S_2O_7(+ 4,6) und zu $^2/_3$ auf HO_2(+ 7,2) bezogen werden. Die Summe + 11,8 stimmt mit + 12,2 so gut, als sich bei einer so complicirten Rechnung erwarten lässt, überein. Es folgt hieraus, dass die Verbindung $S_2O_7 + 2HO_2$ durch Verdünnung mit Wasser in ihre beiden Bestandtheile zerlegt wird.

Schliesslich ergiebt sich, dass die Bildungen des Wasserstoffsuperoxydes, der Ueberschwefelsäure und des Ozons endothermisch sind und zwar in steigendem Grade:

Ozon: $O_2 + O = (Oz)$ absorbirt	14,8 cal.
Ueberschwefelsäure: $S_2O_6 + O = (S_2O_7)$ absorbirt . .	13,8 „
Wasserstoffsuperoxyd $HO + O = (HO_2)$ absorbirt . .	10,8 „

Diese Körper können in einander umgewandelt werden; sie enthalten activen O, weil sie einen Ueberschuss von Energie in sich schliessen. Endlich hat letzterer bei allen dreien den gleichen Ursprung, denn er ist in den betreffenden Körpern durch den Einfluss elektrischer Energien angehäuft. (C. r. **90**. 331—34. 23. Februar.)

Berthelot, Ueber die *Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes bei Gegenwart von Alkalien*, und über die *Derivate des Bariumsuperoxydes*. Der Vf. hat die Bildungswärme des Bariumsuperoxydes und der Barythydrate gemessen (1875, 1876 und 1878) und gezeigt, dass jenes im wasserfreien Zustande beständig ist, während es sich mit Wasser unter Entwickelung von Sauerstoff zersetzt. Seitdem hat Schöne (**78**. 594. 673. 211. 307.) die Verbindungen der Alkalien mit Wasserstoffsuperoxyd entdeckt und es erschien von Interesse, die Verbindungswärmen derselben zu bestimmen. Die erhaltenen Resultate führen zu einer neuen Theorie der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes in Gegenwart von Alkalien.

Die krystallisirte Verbindung BaO_2, HO_2 wurde nach den Angaben von Schöne dargestellt, gereinigt und analysirt, dann bei 12° in verdünnter HCl gelöst, wobei + 5,89 cal frei wurden. Da das wasserfreie Superoxyd + 11,0 und das Wasserstoffsuperoxyd eine zu vernachlässigende Menge entwickelt hat, so hat man:

BaO_2 wasserfrei + HO_2 verdünnt = BaO_2, HO_2 krystallisirt, entwickelt + 5,1 cal.

Die Verbindung ist nicht beständig: in reinem Zustande zersetzt sie sich freiwillig in Sauerstoff und Bariumsuperoxydhydrat, BaO_2, HO (Schöne). Vf. erhielt dies Hydrat nach elf Tagen. Seine Lösung in verdünnter HCl entwickelte + 9,56, woraus folgt:

BaO_2 wasserfrei + HO flüssig = BaO_2HO entwickelt, + 1,4; HO fest + 0,7.

Letzteres zersetzt sich langsam in Barythydrat und Sauerstoff.

Die ursprüngliche Verbindung verdünnt ihren Sauerstoff vollständig und schneller, wenn man sie mit viel Wasser wäscht oder sie einige Tage unter Wasser aufbewahrt. Auf diese Weise wurde ein krystallisirtes Bariumsuperoxydhydrat erhalten, welches man auf einer porösen Thonplatte trocknete; es bildete glänzende Blättchen, ähnlich der Borsäure. Es wurde in Mengen von mehreren Kilogrammen gewonnen, indem man rohes HO_2 in überschüssiges Barytwasser brachte. Die Analyse ergab BaO_2, 10HO. Dies Hydrat ist neu; Schöne beschreibt eins mit 8HO, Vf. erhielt eins mit 7HO. Wahrscheinlich sind beide identisch. Aber es fragt sich, ob sie eine selbstständige Existenz haben oder durch

eine theilweise Verwitterung des ersten Hydrates entstehen. Letzteres gab mit verdünnter HCl + 1,91 cal, woraus folgt:

BaO_2 + 10HO flüssig = BaO_2, 10HO krystallisirt, entwickelt + 9,1; HO fest: + 1,9 cal.

Dies Hydrat verwandelt sich ziemlich rasch besonders unter Wasser in BaO, 10HO und Sauerstoff.

Folgendes sind die Versuchsresultate:

1. Wasserstoffsuperoxyd und Barytwasser bilden wasserfreies Bariumsuperoxyd.

HO_2 + BaO,HO verd. = BaO_2 wasserfrei + 2HO + Wasser, müsste entw. + 2,8 cal.

In Wirklichkeit wurde mit überschüssigem Baryt das Hydrat BaO_2, 10HO erhalten, welches + 11,9 entwickelt. Mit überschüssigem HO_2 aber verbindet sich das Bariumsuperoxyd mit einem zweiten Aequivalent und entwickelt + 5,1, was für die wirkliche Reaction

2HO_2 + BaO,HO verdünnt = BaO_2,HO_2 + 2HO + Wasser: + 7,9 cal.

ergiebt. Diese Wärmmenge ist mehr als ausreichend, um nicht allein die directe Wirkung, sondern auch die Bildung der neuen Verbindung aus einer Flüssigkeit, die Chlorbarium und Ammoniak enthält zu erklären, indem der Unterschied zwischen den Bildungswärmen des Chlorbariums und Chlorammoniums aus den Basen + 2,4 beträgt.

2. Die Verbindung BaO_2, HO_2 verwandelt sich freiwillig in Superoxydhydrat unter Entwickelung von Wärme

BaO_2,HO_2 = BaO_2,HO + O, entwickelt + 7,1 cal.

Dies gilt für die reine Verbindung. In einem Dissociationsapparate giebt sie wegen der Dissociationsspannung des Wassers im Hydrat wasserfreies Superoxyd. Diese Spannung gestattet auch die Reaction auf wasserfreies Superoxyd zu beziehen, ein Körper, dessen Bildung immer noch + 5,7 cal entwickeln würde. Bei Gegenwart von viel Wasser bildet sich das Hydrat BaO_2,10HO = BaO, HO unter Entwickelung von + 14,8 cal.

3. Indess zersetzen sich die Superoxydhydrate ihrerseits:

BaO_2,HO = BaO, HO + O, entwickelt: + 1,4 cal;

wenn man die Rechnung für BaO_2, wasserfrei, ausführte, was wegen der Dissociation statthaft ist, so würde man sogar + 2,8 cal erhalten. Das krystallisirte Hydrat

BaO_2, 10HO = BaO,10HO + O entwickelt + 5,9 cal.

Die freiwillige Zersetzung des Bariumsuperoxydhydrates, welches auch sein Hydratationszustand sein möge, erklärt sich also durch die Verdrängung des zweiten Sauerstoffäquivalents durch Wasser, indem die Verbindung in Barythydrat unter Entwickelung von Wärme umgewandelt wird.

Durch dieselbe Reihe von Reactionen lässt sich nun auch die *Unbeständigkeit des Wasserstoffsuperoxydes* bei Gegenwart einer Spur von Baryt oder einem anderen Alkali erklären. Eine gewisse Menge HO_2 verbindet sich zuerst mit dem Alkali zu einer Doppelverbindung unter Wärmeentwickelung:

2HO_2 + BaO,HO = BaO_2,HO_2 + 2HO.

Darauf geht letztere in Superoxydhydrat über und verliert dabei die Hälfte ihres Sauerstoffes, wobei wiederum Wärme entwickelt wird:

BaO_2,HO_2 = BaO_2,HO + O;

das Superoxydhydrat seinerseits wird zu Oxydhydrat, indem sein überschüssiger Sauerstoff durch Wasser verdrängt wird, immer mit Wärmeentwickelung:

BaO_2HO = BaO,HO + O,

und hierdurch ist der Anfangszustand wieder hergestellt. Es tritt nun eine neue Menge HO_2 in Action, was sich bis zur völligen Zersetzung desselben fortsetzt. (C. r. **90**. 334—37. [23.*] Februar.)

W. Louguinine, Bestimmung der *Verbrennungswärme des Glycerins und des Aethylenglycols.* Die Verbrennungen wurden in einer Sauerstoffatmosphäre ausgeführt. Reines Glycerin (Siedep. 291,3° corr.) gab:

$C_3H_8O_3$ flüssig + 7O Gas = 4H_2O flüssig + 3CO_2 Gas: + 392455 im Mittel.

Glycol aus der Fabrik von Kahlbaum, gereinigt und analysirt, ergab:

$C_2H_6O_2$ flüssig + 5O Gas + 3H_2O flüssig + 2CO_2 Gas: + 283293 im Mittel.

Diese Zahlen stimmen gut mit der Rechnung überein. Berthelot hat gezeigt, dass die Addition von 1O die Verbrennungswärme um 40000 cal vermindert. Nun beträgt die des Alkoholes 321000 cal, davon 283293 abgezogen ergiebt 37707 cal.

Die Verbrennungswärme des Propylalkohols ist noch nicht durch den Versuch bestimmt. Favre und Silbermann gaben ihr den Werth 481000 cal. Berechnet man sie aus dem Aethylalkohol, indem man zu 321000 cal die 155000 cal hinzuaddirt, welche der Differenz zwischen den Verbrennungswärmen der homologen Alkohole entspricht, so erhält man 476000 cal. Dann beträgt die Differenz zwischen der Verbrennungswärme dieses Alkohols und des Glycerins 83545 cal, oder für jedes Atom O 41780 cal. (C. r. **90**. 367—68. [23.*] Februar. Paris.)

A. Würtz, Ueber die *Verbindungswärme des Chloralhydrates*. Da es sich bei dem Streite zwischen W. und Berthelot zuletzt um die Nachweisung sehr geringer Temperaturunterschiede drehte, hat B. vor Kurzem (S. 98. 191) sein Verfahren unter Abbildung des von ihm gebrauchten Apparates genau beschrieben. Vf. thut in der vorliegenden Arbeit dasselbe und weist mit seinem Apparate, den er für noch zuverlässiger erklärt, als den B.'schen, abermals nach, dass beim Mischen von Chloral- und Wasserdampf irgend welche Temperaturerhöhung nicht beobachtet werden konnte. Dem entsprechend hält er die Ansicht, dass der Chloralhydratdampf ein Gemenge von Chloralanhydrid und Wasserdampf ist, im ganzen Umfange aufrecht. (C. r. **90**. 337—41. [23.*] Febr.)

H. Ste.-Claire Deville bemerkt zu diesen Mittheilungen von Würtz, dass die Differenzen in den Resultaten zweier so geschickter Beobachter sich vielleicht dadurch erklären lassen, dass Beide die zu mischenden Dämpfe nicht genau in den richtigen Quantitäten zur Wirkung bringen konnten. B. half sich dadurch, dass er bald den Wasser-, bald den Chloraldampf im Ueberschusse zuführte, wobei im ersteren Falle die Temperatur etwas stieg, im letzteren etwas fiel. Im Uebrigen geht er auf die völlig hypothetische Natur des Avogadro'schen Gesetzes ein, und erinnert, um zu zeigen, wie wenig dasselbe selbst durch ein unzweifelhaftes Resultat des in Rede stehenden Versuches gestützt werden würde, an die Jodwasserstoffsäure; während Jod und Wasserstoff sich direct verbinden, und Jodwasserstoff sich erst bei sehr hoher Temperatur völlig zersetzt (Hautefeuille), wird doch bei der Verbindung beider Elemente keine Spur von Wärme frei. (C. r. **90**. 341—42. [23.*] Februar.)

4. Organische Chemie.

Rudolf Leuckart, Ueber *Aethylharnstoff und einige seiner Derivate*. Fasst man mit der Mehrzahl der Chemiker den Harnstoff als Carbamid $CO<^{NH_2}_{NH_2}$ also als ein Diamid auf, in dem beide N-Atome gleichwerthig sind, so lässt sich der einsäurige Charakter der Base nicht völlig ungezwungen erklären. Diese Erklärung bietet dagegen keine Schwierigkeiten dar, wenn man den Harnstoff mit Kolbe als Carbaminsäureamid $\left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$ betrachtet, eine Annahme, die auch verschiedene andere Reactionen des Körpers gut erklärt. Ist diese Ansicht die richtige, so ist es denkbar, dass zwei monosubstituirte Harnstoffe existiren, von denen der eine als Amid der monosubstituirten Carbaminsäure, der andere als monosubstituirtes Amid der Carbaminsäure aufzufassen sein wird. Durch Darstellung des Aethylharnstoffes auf zwei verschiedenen Wegen hat Vf. diese Frage zu entscheiden gesucht. Derselbe bildet sich nämlich ebenso wohl aus Cyansäure-Aethyläther und Ammoniak, als auch aus Cyansäure und Aethylamin. Unter Annahme der obigen Formel für den Harnstoff könnte dem ersten Product die Formol I, dem zweiten die Formel II zukommen:

$$\text{I.}\quad \left.\begin{matrix}CONH.C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N;\qquad \text{II.}\quad \left.\begin{matrix}CONH_2\\C_2H_5.H\end{matrix}\right\}N$$

wonach beide isomer wären. Vf. hat beide mit einander verglichen und übereinstimmend gefunden: lange rhombische Prismen, Schmelzp. (übereinstimmend mit Würtz) 92°, sehr leicht löslich in Wasser, kaltem Alkohol, Chloroform, siedendem Benzol und Schwefelkohlenstoff; hygroskopisch, unlöslich in absolutem Aether; spec. Gew. 1,213 bei 18°. Ebenso zeigten die Salze (salpeters., oxals., salzsaures), weder in ihren Eigenschaften noch in ihrem Verhalten, irgend welche Verschiedenheiten. Insbesondere wurde das salzsaure Salz durch Erhitzen gespalten, weil die Möglichkeit eines verschiedenen Verhaltens beider Präparate vorlag. Wie nämlich nach De Vry salzsaurer Harnstoff bei 145° in Chlorammonium und Cyanursäure nach:

$$3.\ \left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.HCl = 3NH_4Cl + (CONH)_3$$

zerfällt, so könnte sich der eine Aethylharnstoff in Chlorammonium und Aethylcyanursäure

$$3.\ \left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.\ HCl = 3NH_4Cl + (CONC_2H_5)_3$$

und der andere in salzsaures Aethylamin und Cyanursäure

$$3.\ \left.\begin{matrix}CONH_2\\C_2H_5.H\end{matrix}\right\}N.HCl = 3NH_3(C_2H_5)Cl + (CONH)_3$$

spalten. Die Zersetzung trat in beiden Fällen bei 160° ein; in beiden Fällen hinterblieb eine krystallinische Masse, welche mit stark saurer Reaction sich in viel Wasser, auch in Alkohol und Aether-Alkohol löste und sich leicht sublimiren liess. Durch die Analyse war jedoch eine constante Zusammensetzung nicht zu ermitteln. Da auch die Analyse des ge-

bildeten Platindoppelsalzes darauf hinweist, dass dem vorwiegend gebildeten salzsauren Aethylamin etwas Chlorammonium beigemischt ist, die rückständige Verbindung aber durch ein schwer lösliches Kupfer- und Natronsalz, sowie durch eine wenn auch sehr geringe Ausgabe von Cyansäuredämpfen beim Erhitzen charakterisirt ist, so vermuthet Vf., dass die Spaltung der Art erfolgt, dass Cyanursäure neben Cyanursäureäther entsteht, oder wahrscheinlicher, dass sich ein Gemisch von Cyanursäureäthern gebildet hat, dessen Hauptgemengtheil ein zweifach saurer Aether ist:

$$3.\ \left.\begin{matrix}CONHC_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N.HClCONC_2H_5(CONH)_2 + 2\ \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N.HCl + NH_4Cl$$

Weiter wurden auch Metallverbindungen des Aethylharnstoffes von beiden Darstellungsweisen bereitet, und auch diese (Quecksilber-, Silbersalze) erwiesen sich als durchaus identisch.

Bei der vergleichenden Prüfung des chemischen Verhaltens der beiden Verbindungen, sind ferner die zwei Fragen zu beantworten: ob unter dem Einflusse der verschiedenen Agentien in beiden Verbindungen das Aethylradical sich gleich verhält, und ob es gelingt durch weitere Substitution von einem H-Atome durch Alkohol- od. Säureradicale isomere disubstituirte Producte zu erhalten. Folgende Versuche wurden ausgeführt: 1. Erhitzung auf 120° gab (wie schon Würtz gezeigt) Aethylamin, Ammoniak und ein Gemisch von Cyanursäureäther; 2. Wasserzufuhr (Erhitzen mit Wasser in geschlossenem Rohre, Einwirkung von Schwefelsäure oder Alkalien) bewirkte Zersetzung in kohlensaures Ammon und kohlensaures Aethylamin: 3. Salpetrige Säure giebt Kohlensäure, Stickstoff, Wasser und Alkohol

$$\left.\begin{matrix}CONH.C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + N_2O_3 = CO_2 + H_2O + C_2H_5OH + N$$

4. Unterchlorige Säure desgl.

$$\left.\begin{matrix}CONH.C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + 3\,NaHCl + CO_2 + H_2O + C_2H_5OH + N.$$

Aehnlich zersetzend wirken andere Oxydationsmittel, wie übermangansaures Kali. — In allen diesen Fällen war das Verhalten der beiden auf verschiedenen Wegen gewonnenen Aethylenharnstoffe ganz gleich.

Es wurde ferner versucht, den Aethylharnstoff in derselben Weise, wie der gewöhnliche Harnstoff in cyansaures Ammonium zurückverwandelt werden kann (Eindampfen desselben mit $AgNO_3$, wobei cyansaures Silber entsteht), in cyansaures Salz umzuwandeln. Dies gelang nicht nur — wie zu erwarten war — mit dem aus cyansaurem Aethylamine dargestellten, sondern ebenso auch mit dem anderen Producte.

Nach Willm und Wischin zersetzt sich der Harnstoff mit Chlorkohlensäureäther in Allophansäureäther:

$$\left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N + CO\left\{\begin{matrix}Cl\\OC_2H_5\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}CONH_2\\COOC_2H_5.H\end{matrix}\right\}N + HCl.$$

Auch der Aethylharnstoff und zwar von *beiden* Darstellungen, gab diese Reaction, indem man kleine, moosartig verfilzte Nadeln von *Aethylallophansäureäther* und reine Salzsäure (kein Aethylchlorid) erhielt. Von letzterem wurde behufs weiterer Vergleichung durch Kochen mit Anilin das *Diphenylbiuret:*

$$\left.\begin{matrix}CONH_2\\COOC_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N + 2.\ \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N = C_2H_5OH + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}CONH_2\\CONH.C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N$$

dargestellt, welcher Process in beiden Fällen identisch verlief.

Endlich wurden noch durch Einwirkung von Acetylchlorid resp. Benzoylchlorid auf den Aethylharnstoff der *Acethyl-* resp. *Benzoyl-Aethylharnstoff* dargestellt und die Einwirkung von Phtalyl-Anhydrid und Chlorid versucht, wobei ebensowenig Unterschiede zwischen den beiden Producten constatirt werden konnten. Fasst man die Summe der mitgetheilten Beobachtungen zusammen, so ergiebt sich zunächst, dass die Vermuthung: die aus Cyansäureäther durch Vereinigung mit Ammoniak einerseits und aus cyansaurem Aethylamin durch Umlagerung der elementaren Bestandtheile andererseits entstandenen Aethylharnstoffe seien isomere, nicht identische Körper, nicht hat bestätigt werden können, wobei übrigens zu bemerken ist, dass genaue quantitative Versuche über Löslichkeitsverhältnisse, sowie krystallographische Messungen nicht ausgeführt sind.

Die Natur des aus den beiden Körpern durch Kochen mit Anilin entstandenen Diphenylharnstoffes und des durch dieselbe Reaction aus den Aethylallophansäureäthern er-

zeugten Diphenylbiuretes, sowie die Constitution der Acetyl-Aethyl- und Benzoverbindungen machen es wahrscheintich, dass, wenn anders Harnstoff als Carbaminsäureamid aufzufassen ist, beide Aethylverbindungen als dasselbe Aethylamid, Carbaminsäureäthylamid, anzusprechen sind.

Scheint zwar der Umstand, dass eine Isomerie auch bei diesen Monosubstitutionsverbindungen nicht hat nachgewiesen werden können, gegen Kolbe's Auffassung von der Constitution der Harnstoffkörper zu sprechen, so ist es doch denkbar, dass bei der ziemlich bedeutenden Temperatur, welche bei der Bildung des Aethylcarbaminsäureamids ins Spiel kommt, dieses, ebenso wie das cyansaure Aethylammonium, in das stabilere Carbaminsäureäthylamid sich umsetzt. (Journ. pr. Chem. [N. F.] **21**. 1—38. 5. Januar. [Oct. 1879.] Leipzig, Kolbe's Labor.)

O. **Doebner**, *Einwirkung des Benzoylchlorids und Benzotrichlorids auf Phenole.* Vgl. **78**. 596 und **79**. 566.) Die Wechselwirkung dieser beiden Chloride mit Phenolen ist eine durchaus verschiedene. Benzoylchlorid wirkt für sich nur auf die Hydroxylgruppen der Phenole ein unter Bildung der Benzoësäureäther, auf den Kern der Phenole wirkt es nur bei Gegenwart von Chlormetallen, wie Chlorzink oder Chloraluminium ein, indem eine ganze Gruppe gut krystallisirender Oxyketone entsteht. Dieselben sind Hydroxylderivate des Benzophenons $C_6H_5 \cdot CO.C_6H_5$ oder Dibenzophenons $(C_6H_5CO)_2C_6H_4$. Eine bestimmte Abhängigkeit der Anzahl der in den Kern eintretenden Benzoylgruppen von der Zahl der Hydroxylgruppen konnte nicht constatirt werden. So nimmt das Phenol selbst nur eine Benzoylgruppe auf, ebenso das Brenzcatechin, während in das Hydrochinon zwei Benzoylgruppen und in das Resorcin je nach den angewandten Verhältnissen eine oder zwei Benzoylgruppen eingeführt wurden.

Wesentlich anders als Benzoylchlorid wirkt dagegen Benzotrichlorid auf Phenole ein. Dasselbe greift ohne die Gegenwart eines Chlormetalls mit grösster Leichtigkeit in den Kern der Phenole ein, und zwar tritt stets ein Mol. Benzotrichlorid mit zwei Mol. des Phenols unter Austritt von 3 Mol. Salzsäure zusammen. Die entstehenden Producte sind sämmtlich gelb bis roth gefärbt und sind Abkömmlinge des Triphenylcarbinols $C_6H_5—\underset{OH}{C}=(C_6H_5)_2$. Sie stehen in nächster Beziehung zu den Phtaleïnen und zur Rosolsäure. Durch Reduction gehen sie in farblose Körper, die Hydroxylderivate des Triphenylmethans über. Die Phenolverbindung hat die Zusammensetzung $C_{19}H_{14}O_2$, löst sich in Alkalien mit violettrother Farbe und wird durch Säuren in hellrothen Flocken wieder gefällt. Die Resorcinverbindung entsteht ebenfalls aus einem Mol. Benzotrichlorid und zwei Mol. Resorcin, indess unter gleichzeitiger Wasserabspaltung. Ihre Lösungen zeigen eine schöne Fluorescenz; mit Brom gibt sie ein dem Eosin auch hinsichtlich der Färbekraft sehr ähnliches Product. Die Untersuchung dieser Körper wirft auf die Constitution der Phtaleïne und der Rosolsäure ein neues Licht. (Tagebl. d. Ntf. Ver. zu Baden-Baden 1879. 192.)

G. **Magatti**, Ueber die *Oxydation substituirter Phenole. Tetrabromdiphenol* (aus Paradiphenol mit Brom in Eisessig) verhält sich gegen Oxydationsmittel verschieden. Ein gut charakterisirtes Product erhielt man mit rauchender Salpetersäure in Eisessig: *Tetrabromdiphenolchinon.* Krystallschuppen, im durchscheinenden Lichte dunkelrothbraun, im auffallenden stahlblau, Constitution analog dem Cedriret:

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{l} C_6H_2Br_2O \\ \,| \qquad\quad | \\ C_6H_2Br_2O \end{array} & \qquad & \begin{array}{l} C_6H_2(OC_2H_3)_2O \\ \,| \qquad\qquad\qquad | \\ C_6H_2(OC_2H_3)_2O \end{array} \\ \text{Tetrabromdiphenolchinon.} & & \text{Cedriret.} \end{array}$$

Auch das entsprechende *Tetrachlordiphenolchinon* wurde erhalten. (Ber. Chem. Ges. **13**. 23. Febr. Berlin.)

F. **Fittica**, *Ueber ein neues viertes Mononitrophenol.* Dasselbe bildet sich durch Zersetzen eines Körpers mit Natronlauge, welcher aus Phenol und Salpetersäureäther neben dem isomeren Ortho- und Paranitrophenol derart entsteht, dass man je 25 g Phenol mit der gleichen Menge Aether gemischt einträgt in ein auf 50° abgekühltes Gemenge von 80 g Wasser und 160 g conc. Schwefelsäure und das Ganze bei dieser Temperatur erhält. Dieser Körper stellt eine Verbindung von Phenol und dem neuen Nitrophenol: $C_6H_5OH.C_6H_4NO_2OH$ dar, welche durch mehrfache Rectification gereinigt werden kann, flüssig ist und den Siedepunkt 193° besitzt. Bei der Zersetzung durch Natron fällt das neue Mononitrophenol aus, welches den bisherigen Versuchen zufolge ohne Zersetzung destillirt und dessen Siedepunkt gegen 190° liegt. Es bildet im Uebrigen eine gelbbräunliche Flüssigkeit, die durch Reduction mittels Zinn und Salzsäure in ein neues Amidophenol übergeht, dessen Eigenschaften indess bis jetzt noch nicht genau festgestellt werden konnten. Es scheint bei 150° zu schmelzen und zeigt zum Unterschiede vom Orthonitrophenol (Blättchen) Nadeln. — Wird bei der Reaction von Salpetersäureäther gegen Phenol die angegebene Temperatur nicht eingehalten, so findet entweder (bei niederer Temperatur) keine Ein-

wirkung statt oder es bilden sich (bei höherer) ausschliesslich Ortho- und Paranitrophenol, und verwendet man statt der nach Vorschrift verdünnten Schwefelsäure concentrirte, so wird ein Gemisch von Dinitrophenolen gebildet. (Tagebl. des Naturf. Vers. in Baden-Baden, 1879. 187.)

Merz und Weith, erhielten *ein öliges Thiophenol* $C_6H_4(SH).N(CH_3)_2$ als sie nascirenden Wasserstoff auf Dithiodidimethylanilin einwirken liessen. (Ber. Chem. Ges. **13**. 209. 9. Febr. [1.* Dec. 1879.] Zürich.)

Hanhardt, Einwirkung von *Kupferpulver auf Benzotrichlorid* bei 100°. Das Hauptproduct dieser heftigen Reaction ist bei 140° schmelzendes *Tolandichlorid*, $C_{14}H_{10}Cl_2$; dasselbe giebt mit Natriumamalgam eine Mischung von Kohlenwasserstoffen, mit Jodwasserstoff *Dibenzyl*. (Ber. Chem. Ges. **13**. 209. 9. Febr. [1.* Dec. 1879.] Zürich.)

O. Hesse, *Ueber Chinhydron*. Ueber die Formel des Chinhydrons gehen bekanntlich die Ansichten der Chemiker sehr auseinander; während die Einen sagen, dieser Körper sei nach $C_{12}H_{10}O_4$ zusammengesetzt und habe die von Gräbe dafür aufgestellte Constitutionsformel $C_6H_4<{OH \atop O}{- \atop -}{OH \atop O}>C_6H_4$, glaubt Wichelhaus dafür die Formel aufstellen zu sollen. $C_{18}H_{14}O_6 = C_6H_4<{O - O - C_6H_4(OH) \atop O - O - C_6H_4(OH)}$ In beiden sogenannten Structurformeln sind je zwei freie Hydroxylgruppen verzeichnet.

Vf. hat nun versucht, den Wasserstoff in diesen Gruppen durch Acetyl zu substituiren und hoffte so ein Acetylchinhydron zu erhalten. Der Versuch hat aber gelehrt, dass das Chinhydron bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid Chinon ausscheidet, das mit Acetyl keine Verbindung eingeht, noch sich entgegen den bezüglichen Angaben von Sarauw sonst verändert, während der Chinhydronrest, der aus Hydrochinon besteht, in Diacetylhydrochinon übergeführt wird. Um letzteres zu bestimmen, hat man nur nöthig, die Lösung zur Trockene zu verdampfen und den Rückstand, der aus Diacetylhydrochinon besteht, zu wägen. Man erhält hierbei solche Mengen des letzteren Körpers, die nur im Einklang mit der Formel $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4O_2 + C_6H_6O_2$ stehen. Das Chinhydron ist also eine Verbindung von 1 Mol. Chinon mit 1 Mol. des zweisäurigen Hydrochinons. Wird nun in die Atomengruppe des Hydrochinons Methyl eingeführt, so wird, wenn $2CH_3$ für 2 At. H eintreten, das Hydrochinon gesättigt; es entsteht das Dimethylhydrochinon, welches, gleich dem Diacetylhydrochinon, sich nicht mit Chinon verbindet. Ist dagegen das Hydrochinon nur halb mit Methyl gesättigt, was bei dem Monomethylhydrochinon der Fall ist, so entsteht das Methylchinhydron $C_6H_4O_2<{C_6H_4\left({OH \atop OCH_3}\right) \atop C_6H_4\left({OH \atop OCH_3}\right)}$ Dabei entsteht, entgegen den Angaben von Wichelhaus, nicht die geringste Spur Chinhydron. Setzt man an Stelle des Methylhydrochinons Phenol, so erhält man das Phenochinon $C_6H_4O_2<{C_6H_5OH \atop C_6H_5OH}$ Auch hierbei entsteht, entgegen den Angaben von Wichelhaus, weder Hydrochinon, noch Chinhydron.

Man kann die Bildung dieser Körper, *Phenochinon* und *Methylchinhydron*, sehr leicht quantitativ verfolgen, wenn man so verfährt, dass man zur heissen Lösung von Chinon in Petroläther eine heisse Lösung von Phenol, beziehungsweise Methylhydrochinon in der gleichen Flüssigkeit mischt. Bei dem Erkalten der Petrolätherlösung entstehen in dem einen Falle die prächtig rothen Krystalle von Phenochinon, in dem anderen die grünlichschwarzen, metallglänzenden Krystalle des Methylchinhydrons. Beide Substanzen lösen sich sehr leicht in kochendem Petroläther, während das gewöhnliche Chinhydron darin unlöslich ist. Man kann sich somit äusserst leicht davon überzeugen, dass die Erklärung, welche Wichelhaus über die Bildung dieser Körper gibt, in keiner Weise zutrifft. (Tagebl. d. Ntf. Vers. zu Baden-Baden. 194—95. 1879.)

A. Weddige, Ueber einige *Aethylenderivate des Phenols und der Salicylsäure*. *Aethylendiparanitrophenol*, $C_2H_4(OC_6H_4NO_2)_2$, entsteht durch Erhitzen von Paranitrophenolnatrium mit Aethylenbromid auf 140°. Die Substanz, unlöslich in Wasser, wird von heissem Alkohol aufgenommen und scheidet sich beim Erkalten in kleinen Krystallnadeln ab, welche bei 142° bis 143° schmelzen. Bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure geht die Verbindung in eine Base, voraussichtlich $C_2H_4\{(OC_6H_4NH_2)_2$ über, welche aus heissem Alkohol in röthlich gefärbten Nadeln krystallisirt. Das Aethylendiparanitrophenol ist nicht die einzige, bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Paranitrophenolnatrium entstehende Verbindung; es bildet sich ausserdem ein in Alkohol sehr leicht löslicher Körper, welcher nach einer Brombestimmung als Bromäthylparanitrophenol, $C_6H_4\{(NO_2)(OC_2H_4Br)$, anzusehen ist. Derselbe krystallisirt in schwach gelb gefärbten grossen Tafeln und schmilzt bei 62—63°. Beim Erhitzen seiner alkoholischen Lösung mit Paranitrophenolnatrium entsteht das bei 142—143° schmelzende Aethylendiparanitrophenol.

Aethylendiorthonitrophenol und das dem Bromäthylparanitrophenol entsprechende Bromproduct wurden auf analogem Wege aus Orthonitrophenolkalium dargestellt. Die erste

Verbindung ist ebenfalls schwer löslich in Alkohol und schmilzt bei 162—163°. Sie liefert eine in röthlich gefärbten Blättchen krystallisirende Base, deren Schmelzpunkt bei 127 bis 128° liegt. Bei der Einwirkung von chromsaurem Kali wird die Base in einen violetten Farbstoff umgewandelt; beim Kochen mit Essigsäure entsteht ein in Alkohol sehr schwer lösliches krystallinisches Product, welches von Alkalien nicht zersetzt wird. Das Bromäthylorthonitrophenol ist leicht löslich in Alkohol, schmilzt bei 38—40° und bleibt nach dem Schmelzen sehr lange flüssig.

Aethylendisalicylsäureäthyläther, $O_2H_4(OC_6H_4CO_2C_2H_5)_2$, wird durch Erhitzen von Aethylsalicylsäurenatrium und Aethylenbromid auf 120—130° erhalten. Der Aether scheidet sich aus Alkohol in dicken Blättchen ab, welche bei 96—97° schmelzen. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird das Kaliumsalz der Aethylendisalicylsäure gebildet, welches mit Schwefelsäure die Aethylendisalicylsäure, $C_2H_4(OC_6H_4CO_2H)_2$, liefert. Dieselbe ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung in langen seideglänzenden Nadeln, welche bei 151—152° schmelzen. Bei stärkerem Erhitzen wird sie zersetzt.

Vf. beabsichtigt, das Verhalten der hier beschriebenen Substanzen genauer zu studiren und die Untersuchung auf das Metanitrophenol, die anderen Orthosäuren, die mehrere Hydroxyle enthaltenden Benzole, sowie auf die aus den Bromäthylnitrophenolen darstellbaren Aethylenverbindungen mit ungleich substituirten Benzolen auszudehnen. (Journ. pr. Ch. [N. F.] **21**. 127—28. 5. Jan. [Dec. 1879.] Leipzig, Kolbe's Labor.)

M. Dennstedt, *Krystallform des Orthothioameisensäurebenzyläthers.* (Ber. Chem. Ges. **13**. 238—40. 13. Febr. Berlin.)

Johann Rosicki, Ueber das *Isosuccineïn des Resorcins.* Vf. erhielt es, indem er 1 Thl. Isobernsteinsäure mit 2 Thln. Resorcin und 1 Thl. englischer Schwefelsäure 4 Stunden auf 120—150° erhitzte. Es findet dabei keine Zersetzung der Isobernsteinsäure statt, während letztere für sich allein mit Schwefelsäure schon bei 120° unter starkem Aufschäumen vollständig in Kohlensäure und Propionsäure zerfällt. — Das Reactionsproduct wird zur Entfernung von Schwefelsäure, unangegriffenem Resorcin und Isobernsteinsäure mit Wasser ausgekocht, wobei das Isosuccineïn in gelbbraunen Flocken zurückbleibt. Es konnte nicht krystallisirt erhalten werden und wurde durch Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure gereinigt. Die Analyse führte zu der Formel $C_{16}H_{12}O_5$. Das Isosuccineïn des Resorcins ist, ebenso wie das bereits bekannte Succineïn, vom Brasileïn verschieden. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether und Alkalien; die letzere Lösung ist schwach roth gefärbt und fluorescirt schön grün. Mit Blei giebt es einen rothen Lack. — Wird es erhitzt, so fängt es bei 270° an, sich unter Aufschäumen zu zersetzen. (Br. Chem. Ges. **23**. 208—9. 9 Febr. [1. Dec. 1879.] Zürich.)

Edmund O. v. Lippmann, Ueber das *Vorkommen von Vanillin in Rohzuckern.* Der auffallende Geruch und Geschmack mancher Rohzuckersorten nach Vanille beruht, wie sich Vf. überzeugte, auf einem Gehalte an Vanillin. Als Rohmaterial diente ihm ein aus einer böhmischen Fabrik stammender Rohzucker. Etwa zwei kg desselben wurden in einer, mit eingeriebenem Glasstöpsel versehenen Flasche, in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung mit verdünnter Salzsäure neutralisirt; hierauf mit einer ausreichenden Menge reinen Aethers versetzt, und durch andauernde Bewegung mit diesem ausgeschüttelt; sodann wurde das Ganze in einen Scheidetrichter gebracht, die ätherische Schicht abgehoben, der grösste Theil des Aethers abdestillirt und der Rest an der Luft verdunsten gelassen. Es blieben hierbei einige ölige Tropfen zurück, die auch bei längerem Stehen nicht erstarrten, intensives Vanille-Aroma besassen, und dasselbe, auch an offener Luft, Monate lang unverändert beibehielten. Erst nachdem die oben beschriebene, an sich höchst einfache Manipulation ungefähr 170 mal wiederhalt worden war, hatte sich von der öligen Flüssigkeit so viel angesammelt, dass eine weitere Verarbeitung thunlich erschien. Hierzu wurde die ganze Menge derselben wieder in möglichst wenig Aether aufgelöst, wobei ein geringer, harziger Rückstand blieb, sodann mit concentrirtem doppeltschwefligsaurem Natrium versetzt und gut durchgeschüttelt; die entstandene Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, die frei gewordene Schwefligsäure durch längeres Erwärmen im Wasserbade verjagt, und die erkaltete Flüssigkeit von Neuem mit Aether ausgezogen. Beim Abdunsten des Aethers wurden nun gelbliche Oeltropfen erhalten, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarrten; doch waren die Krystalle von einer blassgelben Mutterlauge durchtränkt, von der sie nur schwierig, am besten noch durch wiederholtes Behandeln mit einer, zur Lösung des Ganzen unzureichenden Menge Aether, getrennt werden konnten; trotz grosser Sorgfalt war daher die Menge des schliesslich rein gewonnenen Körpers eine nur geringe. Die wiederholt umkrystallisirte reine Substanz bildet kleine, rein weisse, sternförmig gruppirte Nadeln, die vollkommen den Geruch und Geschmack der Vanille besassen; der Körper erwies sich löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und Petroleumäther, schwerer löslich in Benzol und heissem Wasser, wenig löslich in kaltem Wasser, schmolz bei 80°, und war bei sehr vorsichtigem Erhitzen un-

zersetzt sublimirbar. Die Lösungen reagirten sauer, rötheten Lackmuspapier, zersetzten schon in der Kälte kohlensaure Salze, und reducirten ammoniakalische Silberlösung bei schwachem Erwärmen. Die Elementar-Analyse ergab: $C_8H_8O_3$.

Was die Entstehung des Vanillins anbelangt, so lässt sich darüber etwas bestimmtes nicht aussagen. Es liegt indess eine ältere Beobachtung von **Stammer** aus dem Jahre 1860 (Polyt. Journ. **158**. 131) über die Einwirkung von Kalk auf Rübenbrei vor, wonach es nicht unwahrscheinlich ist, dass die Bildung oder Abspaltung des Vanillins der Einwirkung des Kalkes auf einen der, meist noch kaum gekannten Bestandtheile des Rübenzellgewebes oder der Intercellularsubstanz zuzuschreiben; da einige dieser Körper in Rübensaft löslich und aufquellbar sind, so wäre das Vorhandensein von Vanillin auch in jenen Fällen erklärlich, wo der Kalk nicht direct mit dem Zellgewebe in Berührung kommt, wie dies z. B. bei der Macerations- und Diffusionsarbeit der Fall ist. (Z. d. Ver. f. Rüben.-Ind. **17**. 134—38. Febr. Nagy-Surány.)

P. Griess, Ueber *eine neue Art von Ammoniumverbindungen*. I. Mitth. Ueber *Trimethylphenolammoniumbasen*. Diese werden durch Einwirkung von überschüssigem Jodmethyl auf die isomeren Amidophenole erhalten. So entstand aus salzsaurem Orthoamidophenol in methylalkoholischer Lösung und Jodmethyl unter Zusatz von Kali jodwasserstoffsaures o-*Trimethylphenolammonium*. $C_6H_4<^{O}_{N}(CH_3)_3$: HJ, aus welchem die freie Base durch Silberoxyd abgeschieden wurde. Vf. stellte ferner das halbjodwasserstoffsaure, das nitroprussidwasserstoffsaure, das salzsaure Salz, das Platindoppelchlorid und das Perjodid dar. Bei der trockenen Destillation erleidet die Base eine ähnliche, moleculare Umlagerung, wie die meisten der früher vom Vf. beschriebenen aromatischen Betaïne, indem es in o-*Dimethylamidoanisol* übergeht:

$$C_6H_4<^{O}_{N}(CH_3)_3 = C_6H_4<^{O.CH_3}_{N(CH_3)_2}.$$

Dagegen zersetzt sich das HCl-salz bei der trockenen Destillation nach

$$C_6H_4<^{O}_{N}(CH_3)_3.HCl = CH_3Cl + C_6H_4<^{OH}_{N(CH_3)_2}$$

Salzs. o-Trimethylphenol-ammonium — Methylchlorid — o-Dimethylamidophenol

Auch p-*Trimethylphenolammonium* $C_6H_4<^{O}_{N}(CH_3)_3.H_2O$ und daraus p-*Dimethylamidanisol* $C_6H_4<^{O.CH_3}_{N.(CH_3)_2}$ wurden erhalten, worüber nähere Mittheilung folgen soll. (Ber. Chem. Ges. **13**. 246—50. 23. [9.] Februar.)

P. Spica, Ueber einige vom *α-Tolylalkohol abgeleitete Verbindungen*: Phenyläthylamin $C_6H_5-CH_2-CH_2-NH_2$; Diphenyläthylamin $(C_6H_5-CH_2-CH_2)_2NH$; Triphenyläthylamin $(C_6H_5-CH_2-CH_2)_3N$, Phenyläthylharnstoff $H_2N-CO-NH.CH_2.CH_2.C_6H_5$—, Diphenyläthylharnstoff $H_2N-CO-N(CH_2.CH_2.C_6H_5)_2$. (Gazz. Chim. Ital. **9**. 555—69. Dec. [Nov.] 1879. Palermo.)

M. Dennstedt, Einige *Derivate des Parabromanilins*. Bromphenylurethan aus Chlorkohlensäureäther und Bromanilin in Aether; Bromphenylcyanat durch Destillation des vorigen mit P_2O_5; Bromphenylmethylurethan durch Eindampfen der Lösung des vorigen in Methylalkohol; Bromphenyldicyanat durch Berühren des geschmolzenen Cyanats mit etwas Triäthylphosphin; *Dibromphenylallophansäureäther*, durch Kochen des vorigen mit absolutem Alkohol; Dibromphenylbiuret durch Uebergiessen und Stehen des Dicyanates mit alkohol. Ammoniak. Bromphenylsenföl (Otto 1869) durch Destillation von Dibromphenylsulfoharnstoff (aus Bromanilin und Schwefelkohlenstoff mit etwas Natronlauge). Bromphenylsulfoharnstoff durch Behandlung des Senföles mit alkoholischem Ammoniak. Phenylbromphenylsulfoharnstoff durch Kochen der alkoholischen Lösung des Senföles mit Anilin. Halb geschwefeltes Bromphenylurethan durch Erhitzen des Senföles in absolutem Alkohol auf 120° im Rohre. Geschwefeltes, durch Erhitzen des Senföles mit Aethylmercaptan auf 140° im Rohre. Isocyanmonobromphenylchlorid durch Behandeln des Senföles mit Chlor. Isotribromphenylguanidin durch Einwirkung des vorigen auf Bromanilin. — Aethenyldibromphenyldiamin durch Einwirkung von PCl_3 auf Bromanilin in Eisessig. Formobromanilid durch Erhitzen von Bromanilin mit Ameisensäureäthyläther auf 100° im Rohre oder durch directe Bromirung des Formanilids. Thioformobromanilid. Bromphenylglykokoll durch Erhitzen von Bromanilin mit Monochloressigsäure in ätherischer Lösung auf 100°. Bromanilid des Phenylglykokolls oder Dibromphenyloxäthylenharnstoff durch Kochen von monochloressigs. Bromanilin mit überschüssigem Bromanilin, oder Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Bromanilin in absolutem Aether. Bromphenylglykokolläther durch Einwirkung von Monochloressigsäureäthyläther auf Bromanilin. (Ber. Chem. Ges. **13**. 228—38. 23. Febr. Berlin.)

F. Beilstein, Ueber *Dinitroparatoluidin*. Das durch Nitriren von p-Acettoluid und Verseifen des Productes erhaltene Dinitrotoluidin (B. und Kuhlberg) ist mit dem von Tiemann durch Reduction von Trinitrotoluol dargestellten nicht identisch. (Ber. Ch. Ges. **13**. 242—44. 23. [5.] Febr. Petersburg.)

R. Bindschedler, Ueber die *Bildung des Safranins*. Vf. erhielt dasselbe durch Oxydation (Kaliumchromat) eines Gemenges von 1 Mol. p-Diamidotoluol und 2 Mol. salzs. o- oder p-Toluidin. Analoge Farbstoffe wurden erhalten durch Oxydation von Gemengen: a. 1 Mol. Dimethylphenylendiamin und 2 Mol. Anilinchlorhydrat; b. 1 Mol. Dimethylphenylendiamin und 2 Mol. Dimethylanilin nebst Chlorzink. (Ber. Chem. Ges. **13**. 207—8. 9. Febr. [Dec. 1879.] Basel.)

W. v. Miller, *Rouge français*. Dieser seit einiger Zeit im Handel vorkommende Farbstoff, der sich bei näherer Untersuchung als ein Gemenge eines gelben u. eines rothen Farbstoffes erweist, liefert bei der Reduction mit Zinkstaub und Wasser *Naphtylaminsulfosäure* und *Sulfanilsäure*, und ausserdem ein undefinirbares harziges Product. Durch Versetzen des Handelsproductes mit Salzsäure und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wurden Krystalle erhalten, in denen sich der gelbe Gemengtheil angehäuft hatte; diese lieferten bei der Analyse Zahlen, welche die Vermuthung nahe legen, dass das Rouge français in der Weise hergestellt worden ist, dass man auf ein diazotirtes Gemenge von Sulfanilsäure und Naphtylaminsulfosäure β-Naphtol hatte einwirken lassen. Die Isolirung des rothen Farbstoffes gelang in Form des Kalksalzes, welches bei der Analyse die Zusammensetzung des naphtolazonaphtalinsulfosauren Kalkes ergab. — Das Rouge francais ist demnach ein Gemisch der Natronsalze zweier Farbstoffsäuren: einer gelben von der Formel $SO_3H—C_6H_4N_2—(\beta)C_{10}H_6OH$, und einer rothen $SO_3H—C_{10}H_6N_2—(\beta)C_{10}H_{16}OH$. (Ber. Chem. Ges. **13**. 268—71. 23. Febr. [Jan.] Berlin.)

W. Bernhardt, *Alkalien in Aethusa Cynapium*. Bei der Destillation zerstossener Samen der Hundspetersilie mit Kalkmilch erhielt Vf. als Product eine rothgelbe flüssige ölähnliche Substanz von stark alkalischer Reaction (in alkoholischer Lösung) und höchst penetrantem widrigen Geruche, an ranzigen Thran erinnernd. Die qualitative Prüfung ergab einen Stickstoffgehalt. Dies Alkaloid ist zuerst von Ficinus aufgefunden und *Cynapin* genannt worden. (Arch. Pharm. [3.] **16**. 117. 16. Februar. Boesingfeld.)

A. Ladenburg, Ueber das *Tropidin*. Forts. v. **79**. 437. Eine andere Bildungsweise der Base ist das Erhitzen von Tropin mit verdünnter Schwefelsäure. Vf. giebt eine von **Bodewig** ausgeführte krystallographische Beschreibung des *Tropidinplatinchlorides*. (Ber. Chem. Ges. **13**. 252—54. 23. [9.] Februar.)

A. Ladenburg, Ueber das *Hyoscyamin*. Dasselbe giebt beim Erwärmen mit Barytwasser auf 60° eine Säure, die die Zusammensetzung und auch sonst grosse Aehnlichkeit mit der Tropasäure besitzt. Vf. nennt sie *Hyoscinsäure*, da er ihre Identität mit jener noch nicht bestimmt aussprechen kann. — Auch die aus dem Hyoscyamin durch Zerlegung mit Baryt gewonnene Base, das *Hyoscin*, steht dem Tropin in Eigenschaften und Zusammensetzung sehr nahe. — Ueber die Beziehungen des Hyoscyamins zum Atropin werden weitere Versuche entscheiden. (Ber. Chem. Ges. **13**. 254—56. 23. [9.] Februar.)

A. Ladenburg, Ueber das *Duboisin*. Vf. weist nach, dass dieses mit den Hyoscyamin identisch ist. (Ber. Chem. Ges. **13**. 257—258. 23. [9.] Februar.)

8. Technische Chemie.

C. Zincken, *Die Mineralschätze des europäischen Russlands*. (B.-H.-Z. **39**. 49—51 13. Februar.)

Jul. Post, Ueber die *Zusammsetzung des Weldonschlammes* und einiger ähnlicher Verbindungen 2. Mitth. (Br. Chem. Ges. **13**. 50—53. 26. Jan. [18. Dec. 1879.] Göttingen.)

Jul. Post, Beiträge *zur Kenntniss der freiwilligen Oxydation des Manganhydroxyduls* im Hinblick auf das (*Braunstein-*) *Manganhydroxydregenerationsverfahren* 2. Mith. Versuche ergeben, dass beim Fällen der Manganlauge durch Aetzkali oder Kalk zunächst ein Manganoxychlorür entsteht. (Br. Chem. Ges. **13**. 53—56. 26. Jan. [18. Dec. 1879.] Göttingen.)

G. Lunge, Ueber die *Zusammensetzung und Analyse des nach Weldon's Verfahren regenerirten Mangansuperoxydes* (Polyt. Journ. **235**. 300—311. Mitte Febr. [Januar].)

Jul. Post, Einwirkung der *Schwefelsäure auf Phosphate* namentlich Calciumphosphat im Hinblick auf die *Fabrication von Superphosphat*. Vergleichende Versuche zur Feststellung des günstigsten Verhältnisses zwischen der einwirkenden Schwefelsäure und dem Calciumphosphat ergeben, dass eine Säure, welche 19,8 p. c. H_2SO_4 enthält eine rasche und vollsändige Durchmischung des Phosphates gestattete und concentrirt genug von um innerhalb kurzer Zeit ($^1/_2$ bis 2 Min.) vollständig in Reaction zu treten. Dabei wurde zwischen 54,45 und 61,2 p. e. Phosphorsäure abgeschieden: theoretisch möglich sind 66,67 p. c. (Br. Chem. Ges. **13**. 57—58. 26. Jan. [18. Dec. 1879.] Göttingen.)

M. Balling, Welche Vortheile erwachsen Böhmen durch das Thomas-Gilchrist-Verfahren zur *Entphosphorung des Roheisens.* Das Verfahren wird nur Wichtigkeit haben und Anwendung finden auf jenen Hütten, welche gegenwärtig schon das Roheisen mit Coakes erblasen; aber speciell der böhmischen Eisenindustrie in der Gesammtheit wird das Verfahren nicht aufhelfen können. (Oesterr. Z. **28.** 45—47. 24. Jan.)

M. Levitzki, Die *Reductionsmittel beim Kupferraffiniren und bei Darstellung von Kupferlegirungen.* Zur Beseitigung der jedem Handelskupfer beigemengten Oxyde, welche die Qualität beeinträchtigen, sind namentlich Phosphor, Mangan, wohl auch Zink empfohlen worden. Vf. hat mit Hülfe einiger Industriellen in Thula vergleichende Versuche über die Wirksamkeit dieser Mittel angestellt, wobei man folgendermassen verfuhr. War das Metall gussfertig, so wurde das Bad mit Holzkohlen und etwas alkalischem Flussmittel bedeckt; dann liess man das Reductionsmittel behutsam in das Metall gelangen und feuerte einige Augenblicke, um es vollständig zu schmelzen. Das Metall wurde heftig umgerührt, dann etwas in Ruhe gelassen und endlich wie gewöhnlich gegossen. Es wurde nun zwar kein absolut bestimmtes Resultat erzielt, indess hat sich doch ergeben, dass die reducirten Kupferverbindungen stets viel besser waren als dieselben mit Sauerstoff.

Was den relativen Werth der angewandten Reductionsmittel anbelangt, so hat sich das Mangan (in Form von Kupfermangan) als das vollkommenste bewährt; es besitzt keine flüchtigen Stoffe und hat das grösste Reductionsvermögen, hierauf kommt das Phosphorkupfer und das Eisenmangan. Jenes, nach Sidot bereitet, ist wenig gefährlich u. gestattet einen genügend genauen Phosphorzusatz; dieses hat den Nachtheil, dass es das Metall für Blasen geneigt macht, die man nur mühsam vermeiden kann, da sich das Eisen nicht ganz entfernen lässt. (B.-H.-Z. **39.** 64—66. 20. Febr.)

Kleine Mittheilungen.

Meteorit von Mohave. In der Mohave-Wüste in Californien ist ein etwa 1 Pfd. schweres Stück Meteor-Eisen ganz besonderer Art gefunden worden. Dasselbe hat ein stahähnliches Ansehen, ist nicht magnetisch und zeigt ein auf seiner Oberfläche befindlicher Riss ein krystallinisches Gefüge und stahlgraue Farbe mit gelblichem Schein. Etwas gediegenes Gold haftet an seiner Oberfläche. Es widersteht dem Einfluss verschiedener Säuren und konnte weder durch schwere Schläge zerbrochen oder zersplittert werden, noch wurde es durch Bearbeitung mit einem Kaltmeisel irgendwie angegriffen. (Iron, **13.** 315; B.-H.-Z. **39.** 8. 8. Jan.)

Inhalt: Balling, M., Entphosphorung des Roheisens 208. — Beilstein, F., Dinitroparatoluidin 207. — Bernhardt, W., Alkalien in Aethusa Cynapium 207. — Berthelot, Verbindungswärme der Ueberschwefelsäure 198; Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes bei Gegenwart von Alkalien und Derivate des Bariumsuperoxydes 199. — Bindschedler, R., Bildung des Safranins 207. — Crafts, J. M., Dichte einiger Gase bei hoher Temperatur 194. — Dennstedt, M., Krystallform des Orthothioameisensäurebenzyläthers 205; Derivate des Parabromanilins 206. — Deville, H. St.-Cl., Verbindungswärme des Chloralhydrates 201. — Doebner, O., Einwirk. des Benzoylchlorides und Benzotrichlorides auf Phenole 203. — Fittica, F., Ein neues viertes Mononitrophenol 203. — Griess, P., Eine neue Art von Ammoniumverbindungen 206. — Hammerl, H., Einw. von Wasser auf Fluorsilicium und Fluorbor. Auflösung von Cyan in Wasser 190. — Hanhardt, Einw. von Kupferpulver auf Benzotrichlorid 204. — Hesse, O., Ueber Chinhydron 204. — Ladenburg, A., Tropidin 507; Hyoscyamin 207; Duboisin 207. — Leuckart, R., Aethylharnstoff und einige seiner Derivate 201. — Levitzki, M., Reductionsmittel beim Kupferraffiniren und bei Darst. von Kupferlegirungen 208. — Lippmann, Edm. O. v., Vorkommen von Vanillin in Rohzuckern 205. — Louguinine, W., Verbrennungswärme des Glycerins und des Aethylenglykols 200. — Lunge, G., Zusammensetz. des regenerirten Mangansuperoxydes 207. — Magatti, G., Oxydation substituirter Phenole, Tetrabromdiphenol 203 — Merz u. Weith, Ein öliges Thiophenol 204. — Meteorit von Mohave 208. — Meyer, L., Zur Geschichte der periodischen Atomistik 194. — Miller, W. v., Rouge français 207. — Mondesir, P. de, Vergleichung der Curven gesättigter Dämpfe 193. — Post, J., Zusammensetzung des Weldonschlammes 207; Zur Kenntniss der freiwilligen Oxydation des Manganhydroxyduls 207; Einw. der Schwefelsäure auf Phosphate 207. — Rosicki, J., Isosuccinein d. Resorcins 205. — Spica, P., Einige vom a-Tolylalkohol abgeleitete Verbindungen 206. — Thomsen, J., Thermochemische Untersuchungen über die kohlens. Salze 194; Wichtigste numerische Resultate über die Affinitätsphänomene der Metalle 196. — Weddige, A., Aethylenderivate des Phenols und der Salicylsäure, Aethylendiparanitrophenol 204. — Würtz, A., Verbindungswärme des Chloralhydrates 201. — Zincken, C., Mineralschätze des europäischen Russlands 207.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

r vard
APT 30.380

No. 14. 7. April 1880.

Chemisches Central-Blatt.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

J. Schuhmeister, *Untersuchungen über die Diffusion von Salzlösungen.* (Wien. Sitzungsb. **79**. 2. Abth. 603—26. C.-Bl. **79**. 369.)

G. Cantoni, Ueber die *Constitution der Flüssigkeiten* hat Verf. bereits seit längerer Zeit (1851) die Ansicht entwickelt, dass jede Flüssigkeit bei einer gegebenen Temperatur in ihrem Innern, und zwar in den intramolecularen Räumen, die ihrer physischen Porosität entsprechen, Dämpfe ihrer Substanz von der höchsten dieser Temperatur entsprechenden Spannung enthalte. Auf diese Ansicht kommt er in der vorliegenden Arbeit zurück, angeregt durch Untersuchungen von Amagatz über die Compressibilität verschiedener Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen. Er findet eine Bestätigung seiner Anschauung in der durch A. festgestellten Thatsache, dass für viele Flüssigkeiten der Coëfficient der Zusammendrückbarkeit (die Contraction, welche die Volumeinheit der Flüssigkeit erfährt, wenn der auf dieselbe ausgeübte Druck um eine Atmosphäre wächst) mit der Zunahme der Anfangstemperatur bedeutend zunimmt und zwar um so viel, dass seine Zunahme immer grösser ist, als die entsprechende Zunahme des Coëfficienten der thermischen Ausdehnung. (Il nuovo Cimento [3] **6**. 272.)

Hermann W. Vogel, Ueber die *neuen Wasserstofflinien von der Dissociation des Calciums.* Vf. erklärt auf Grund seiner Beobachtungen die Linie H (Fraunhofer), die man gewöhnlich dem Ca zuschreibt, für eine fünfte Wasserstofflinie, wozu noch mehrere kommen. (Ber. Chem. Ges. **13**. 274—76. 23. [6.] Febr. Berlin.)

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot, *Chemische Stabilität unter dem Einflusse von Schallschwingungen.* Zahlreiche chemische Transformationen werden heutzutage der Energie von Aetherschwingungen zugeschrieben, welche thermische, optische und elektrische Phänomene erzeugen. Diese auf die ponderable Materie übertragene Energie bewirkt Zersetzungen und Verbindungen. Der Vf. hat sich die Frage gestellt, ob auch Schallschwingungen chemische Wirkungen hervorbringen können, was nach den Versuchen von Nobel und Abel, sowie von Champion und Pellet u. A. möglich erscheint, indem zahlreiche Chemiker der Ansicht sind, dass explosive Körper unter dem Einflusse gewisser Töne zum Detoniren gebracht werden können; wogegen Vf. annimmt, dass es in allen betreffenden Fällen weniger die akustische Vibration, als vielmehr die durch dieselbe bewirkte Reibung ist, welche die Explosion veranlasst. Um die Versuche von diesem Einflusse auszuschliessen, experimentirte er mit Gasen und Flüssigkeiten. Zur Erzeugung der Schwingungen diente 1. eine grosse horizontale Stimmgabel, welche durch einen elektrischen Unterbrecher zum Tönen gebracht wurde, der eine Arm derselben trug einen 250 ccm fassenden Ballon zur Aufnahme des Gases oder der Flüssigkeit, der andere ein Gegengewicht. Die Zahl der (einfachen) Schwingungen betrug 100 in der Secunde. 2. Eine 60 cm lange und 3 cm weite Glasröhre, welche durch ein sich drehendes, mit feuchtem Filze beschlagenes Rad gerieben u. dadurch in Longitudinalschwingungen versetzt wurde; die Zahl der (einfachen) Schwingungen betrug 7200 in der Secunde. Der dadurch erzeugte Ton war fast unerträglich.

Die Resultate sind folgende:

1. *Ozon.* Sauerstoff mit 58 mg Ozon im Liter wurde sowohl durch die Stimmgabel als auch durch die Röhre je $1^1/_2$ Stunde lang in Vibrationen versetzt: der Titer war unverändert geblieben.

2. *Arsenwasserstoff* wurde ebenso wenig verändert; nach 24 Stunden aber hatte sich in dem Gefässe etwas Arsen abgeschieden, was übrigens unter gewöhnlichen Umständen gleichfalls geschieht.

3. *Aethylen* und *Schwefelsäure* wurden mit Quecksilber in den Ballon der Stimmgabel gebracht, und ein anderer zum Vergleiche ebenso beschickt. Im schwingenden Ballon war die Säure nach einer halben Stunde pulverisirt, doch war die Absorption des Gases nicht grösser als im nicht vibrirenden Ballon.

4. *Wasserstoffsuperoxyd* und *Ueberschwefelsäure.* Auch diese wurden in beiden Apparaten nicht, oder doch höchstens in dem Maasse zersetzt, wie es unter gewöhnlichen Umständen der Fall ist.

Die Versuche zeigen also, dass Schallschwingungen, selbst sehr rasche, ohne Einfluss auf die chemischen Transformationen sind, was an sich gar nicht überraschen kann, da sie unvergleichlich viel langsamer sind als die Luft- und Wärmeschwingungen. (C. r. **90**. 487—91. [8.*] März.)

Berthelot, Bemerkungen zu der letzten Mittheilung von Würtz (S. 20) über die *Bildungswärme des Chloralhydrates.* Vf. hebt verschiedene Umstände hervor, welche die Beweiskraft des betreffenden Versuches beeinträchtigen. (C. r. **90**. 491—92. [8.*] März.)

A. Schertel, Mit Hülfe der *Prinsep'schen Legirungen* (**79**. 356) wurden die *Schmelzpunkte* folgender Körper bestimmt. Almandin 1130—1160°; gemeine Hornblende von Marienberg in Sachsen 1130°; basaltische Hornblende von Luckow bei Teplitz 1166°; Amphibol aus dem Zillerthale 1385—1413°; Adular vom St. Gotthard 1400—1420°; Bronzit von Kupferberg in Böhmen 1420—1436°; Nickel 1392—1420°. (B.-H.-Z. **39**. 87—88. 12. März [22.* Jan.] Freiberg.)

3. Anorganische Chemie.

F. Selmi, Darstellung *arsenfreier Schwefelsäure.* Die letzten Spuren von Arsen entfernt man, indem man die mit dem halben Volumen Wasser verdünnte Säure unter Zusatz von etwas Chlorblei destillirt. Das Arsen geht dann mit dem ersten Antheile des Destillates über. — Auf diese Weise lassen sich auch *Spuren von Arsen nachweisen.* (Atti dei Licei [3.] **3**; Ber. Chem. Ges. **13**. 206.)

Berthelot, *Darstellung der Ueberschwefelsäure durch Elektrolyse.* Durch fortgesetzte Versuche ist Vf. dahin gelangt, Lösungen von Ueberschwefelsäure darzustellen, welche in der Regel zwischen 88 und 123 g S_2O_7 (Alte Formeln!) im Liter enthielten. Diese letztere Grenze scheint nicht überschritten werden zu können, weil die Säure von da ab sich immer in demselben Maasse zersetzt wie sie gebildet wird; das Verhältniss zwischen S_2O_7 und S_2O_6 beträgt dann etwa 1:3, und die Lösung enthält ihr siebenfaches Volumen an activem Sauerstoffe. Ein solches Resultat wird erreicht, wenn man $SO_4H + 10HO$ in ein poröses Thongefäss bringt, welches von derselben Säure umgeben ist, und das Ganze durch aussen umgeleitetes Wasser während des Versuches kühlt. Die Elektroden aus dicken Platindrähten, welche so in Röhren eingeschmolzen sind, dass ihre Enden 2 bis 3 cm hervorragen. Man wendet am besten 6–9 Bunsen'sche Elemente an, welche zu 2 und 2 oder 3 und 3 verbunden sind.

Vf. hat mit folgenden Flüssigkeiten gearbeitet:

SO_4H+HO, $SO_4H+2^1/_2HO$, $SO_4H+3^1/_2HO$, SO_4H+6HO, SO_4H+7HO, $SO_4H+10HO$ (etwa 1 Thl. ausgekochte Säure + 2 Thle. Wasser); die Dauer der Elektrolyse betrug 2, 3 bis 10 Tage. Bei jedem Verdünnungsgrade treten charakteristische Erscheinungen auf: die Flüssigkeit wandert vom positiven Pole, wo sich die Ueberschwefelsäure bildet, zum negativen, in Folge dessen sich die positive Zelle mehr und mehr entleert; hierbei dringt das Wasser in grösseren Mengen durch die Wand, als die Säure. Trotz des Säureverlustes in Folge der Elektrolyse steigt die Concentration der Flüssigkeit in der positiven Zelle continuirlich, während die in der negativen abnimmt. Zuletzt enthält jene nur noch $SO_4H + {}^1/_2HO$. Folgendes sind die Versuchsresultate:

$SO_4H + 10HO$	$SO_4H + 7HO$	$SO_4H + 2{,}5HO$	$SO_4H + 1{,}3HO$
nach einigen Tagen	nach 24^h + 4,7 HO	nach 16^h + 2,2 HO	nach 17^h + 1,1 HO
trotz der Verdünnung	„ 30 „ + 3 HO	„ 21 „ + 2,0 HO	„ 35 „ + 0,9 HO
mit Wasser	„ 48 „ + 1,2 HO	„ 40 „ + 1,4 HO	„ 48 „ + 0,5 HO
$SO_4H + 6HO$		„ 68 „ + 1,3 HO	

Zugleich mit der Concentration ändert sich auch der Charakter der Reaction. Im Anfange wird reine Ueberschwefelsäure gebildet, so lange die Lösung noch mehr als 4 HO enthält:

dann resultirt ein Gemenge oder vielmehr eine Verbindung von Ueberschwefelsäure mit Wasserstoffsuperoxyd, welche nahezu der Formel $SO_4H + 2HO_2$ entspricht, sobald der Elektrolyt die Concentration $SO_4H + 3HO$ bis $SO_4H + 2HO$ hat. Steigt letztere aber noch höher, so verschwindet das HO_2 allmälig wieder. Obige Zusammensetzung bewahrt die Verbindung auch bei der freiwilligen Zersetzung. Dass ihre Bildung bei einer bestimmten Concentration des Elektrolyten am besten erfolgt, erklärt sich ohne Zweifel daraus, dass der elektrische Strom am leichtesten immer durch den am wenigsten widerstehenden Körper geht. Anfangs passirt er die verdünnte Schwefelsäure und bildet Ueberschwefelsäure; allmälig wird jene concentrirter und leistet der Elektrolyse grösseren Widerstand, in Folge dessen der Strom durch die Moleküle der Ueberschwefelsäure geht und Wasserstoffsuperoxyd bildet etc. Was das schliessliche Verschwinden des letzteren betrifft, so ist dies die Folge einer directen Wirkung der conc. Schwefelsäure auf HO_2. Vf. kühlte 10 ccm einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, welche 26 mg activen O (5,5 g HO_2 im Liter) enthielt, auf 0° ab, mischte dieselbe mit gekochter Schwefelsäure, die auf — 12° abgekühlt war und brachte das Ganze in eine Kältemischung. Bald nach der Mischung enthielt die Lösung noch 23 mg activen O, von denen nur 3 dem HO_2 und 20 der S_2O_7 zugehörten. Ebenso wurde die durch Elektrolyse erzeugte Verbindung $S_2O_7 + 2HO_2$ sofort fast gänzlich zerstört, als man einen Ueberschuss von SO_4H hinzusetzte. Umgekehrt bildet eine weniger concentrirte Schwefelsäure, mit HO_2 gemischt, keine Ueberschwefelsäure, sowie letztere in conc. Schwefelsäure auf Zusatz von Wasser nicht sogleich HO_2 regenerirt. Die Säure $SO_4H + 1{,}3HO$ wurde mit einem äquivalenten Gewichte HO, welches 5,5 g HO_2 per Liter enthielt, gemischt, worauf sich ein wenig Ueberschwefelsäure bildete. Mit $SO_4H + 3^1/_2HO$ und HO, welches dieselbe Menge HO_2 enthielt, entstand keine S_2O_7. Endlich wurde die Verbindung $S_2O_7 + 2HO_2$ mit viel Wasser verdünnt: die beiden Verbindungen bestanden eine Zeit lang neben einander, dann zersetzten sie sich jede für sich. Man sieht, dass die Verbindung S_2O_7 durch die Elektrolyse resultiren muss. Wird die Ueberschwefelsäure sich selbst überlassen, so zersetzt sie sich allmälig vollständig. Eine Lösung, welche in 10 ccm 98 mg activen O hatte (1,1 g S_2O_7), enthielt nach neun Tagen nur noch 31 mg; nach 17 Tagen verminderte sich der Gehalt einer anderen Lösung von 37 mg auf 5 mg; nach einem Monate der einer dritten von 91 mg auf 1 mg etc. Endlich hat Vf. beobachtet, dass in einer Lösung von Ueberschwefelsäure, z. B. in $SO_4H + 6HO$, worin durch Elektrolyse nur reine S_2O_7 erzeugt worden war, nach 8 bis 10 Tagen eine wahrnehmbare Menge von HO_2 entstanden war, während zugleich der Gesammtgehalt des activen O sich vermindert hatte. (C. r. **90**. 269—75. [16.*] Febr.)

Albert R. Leeds, Ueber *Ammoniumnitrit* und die bei der *Ozonisation der Luft durch feuchten Phosphor erhaltenen Nebenproducte.* (Lieb. Ann. **200**. 286—301. C.-Bl. 1879. 643.)

Heumann, *Ueber Ultramarin.* Bei zahlreichen Ultramarinanalysen (sog. kieselarme Reihe) fand der Vortragende das nahezu übereinstimmende Atomverhältniss $M'_3Al_{2,3}Si_{2,4}S_1O_{9-11}$, welches sich u. A. auch aus den von R. Hoffmann publicirten Analysen ergiebt. Sehr triftige Gründe lassen voraussehen, dass das Fabrikblau einen Ueberschuss von Thonerde und Kieselsäure enthält, und das Atomverhältniss dürfte daher, obwohl für Al und Si mitunter noch höhere Zahlen gefunden wurden, auf $M'_{3,}Al_2Si_2SO_{7,7-9,7}$ abzurunden sein. Die oft versuchte Aufstellung von Ultramarinformeln nach den Analysen hat jedoch zu widersprechenden Resultaten geführt, wesshalb das soeben erwähnte Atomverhältniss nicht als eine bewiesene Formel anerkannt werden darf, es ist vielmehr gerade die zu lösende Aufgabe, den Beweis für die Richtigkeit oder Unmöglichkeit dieser Formel zu führen.

Die zwischen den Spaltungsproducten einer Anzahl von Ultramarinverbindungen bei gewissen Reactionen (Zersetzung durch Säuren, Einwirkung von Kochsalz-Lösung auf Silber-Ultramarin etc.) beobachteten Verhältnisse verlangen, dass im Ultramarinmolekül die Atomzahl des einwerthigen Metalls durch 3 theilbar sei, und dass sie das Dreifache der Atomzahl des gesammten Schwefelbetrages, welcher in reinem Ultramarin als Bisulfid gebunden ist. Es kommen somit auf 2 At. S : 6 At. M'. Die Möglichkeit, dass der Schwefel sich in näherer Verbindung mit Aluminium befindet, ist durch die Reducirbarkeit de Hauyn's (s. u.) ausgeschlossen, und es wird daher — wenn wir die Auffassung des Ultramarins als moleculare Verbindung eines Silicats mit Natriumsulfid zulassen — 2 Atome Natrium als Bisulfid und 4 At. Natrium als zum Silicat gehörig zu betrachten. Fügen wir aus der Analyse die entsprechenden Atomzahlen für Al, Si und O bei, so ergiebt sich die mit dem aus den Analysen resultirenden Atomverhältnisse übereinstimmende Formel $Na_4Al_4Si_4O_{15,5-19,5}.Na_2S_2$. Hiernach wäre das Ultramarin ein Analogon des krystallisirten Hauyn's $Na_4Al_4S_4O_{16}.Na_2SO_4$. Derselbe wird in der That durch Glühen in Wasserstoffgas in ein weisses, mit Säuren reichlich H_2S entwickelndes und durch SO_2 oder gasförmigen HCl sich blau brennendes Product überführt, welches somit die charakteristischen Reactionen des Ritter'schen weissen Ultramarins zeigt. Letzteres ist wirklich mit reducirten Hauyn $Na_4Al_4Si_4O_{16}.Na_2S$ identisch, da die Analysen von Ritter, Hoffmann und Rickmann mit dieser Formel übereinstimmen.

Aus solchem Ultramarinweiss kann durch Natriumentziehung kein Product von der

Zusammensetzung des besten Fabrikblau entstehen, sondern nur ein Gemenge (oder eine Verbindung) von solchem Blau mit Silicat, und in der That liefert das fast theoretisch reine Ultramarinweiss ein Blau, welches nicht im Entferntesten mit dem prächtigen Fabrikblau an Färbekraft concurriren kann. Ein Product von der Zusammensetzung des letztern kann der Formel nach aus weissem Ultramarin jedoch entstehen, wenn dasselbe, wie es in der rohen Glühmasse der Fall ist, in unmittelbarer Nähe überschüssiges Na_2S vorfindet, welches durch das Schwefligsäuregas zerlegt, den nöthigen Schwefel in nascirendem Zustande liefert. Die Bildung des Ultramarins bei dem fabrikationsmässigen Verfahren findet hierin ihre Erklärung. (Tagebl. d. Ntf. Vers. zu Baden-Baden 1879.)

4. Organische Chemie.

C. Liebermann und **M. Voeltzkow**, Ueber *Phenylsenfölglycolid*. So nennen Vf. eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_9H_7NSO_2$, welche bei der Einwirkung von Chloressigsäure auf Phenylsulfurethan unter Austritt von HCl und Alkohol entsteht und welcher die Structurformel $C_6H_5.N{=}\underset{|\text{———}O\text{———}|}{C-S-CH_2-CO}$ zukommt. Das Phenylsenfölglycolid ist identisch mit dem bis jetzt unbenannten Zersetzungsproducte, welches Lange bei der Einwirkung von Salzsäure auf Diphenylsulfhydantoin erhielt. Es entsteht auch direct durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Senföl unter Zusatz von etwas Alkohol bei 160—170°, und ist isomer mit dem Acetyloxysenföle, welches Hofmann vor Kurzem (S. 131) beschrieben hat. (Ber. Chem. Ges. **13**. 276—79. 23. Berlin.)

Ad. Renard, *Einfluss der Elektrolyse auf das Terebenten*. Eine Mischung von 80 ccm Alkohol und 20 ccm eines Gemenges aus gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser wurde 72 Stunden lang der Einwirkung eines Stromes von 5 Bunsen'schen Elementen ausgesetzt. Das mit der doppelten Menge Wasser verdünnte Product trennte sich in zwei Schichten. Das aufschwimmende Oel begann bei 70° zu sieden; zuerst ging Essigäther (durch Oxydation des Alkohols erzeugt) über, worauf der Siedepunkt rasch von unter 100° bis 170°, und dann langsam bis 250° stieg. Der schwarze Rückstand in der Retorte bestand zum grossen Theile aus Colophonium und Isomeren. Das zwischen 170 und 250° übergegangene Destillat wurde durch wiederholtes Fractioniren in drei verschiedene Producte getrennt: unverändertes Terebenten, Cymol 178° bis 180° und *Terebentenmonohydrat* $C_{10}H_{18}O$. Letzteres ist gelblich, Siedepunkt 210° bis 214°, spec. Gew. 0,9511 bei + 10°, Dampfdichte 5,191 (ber. 5,097); unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure; absorbirt keinen Sauerstoff, giebt (in Schwefelkohlenstofflösung) mit Br wahrscheinlich $C_{10}H_{16}Br_2$, verharzt sich mit Schwefelsäure, sowie mit P_2O_5, wird durch Salpetersäure zu Oxalsäure und Cumidinsäure oxydirt, und giebt ein krystallisirtes Chlorhydrat. Hiernach ist das Terebentenmonohydrat als ein Pseudoalkohol $C_{10}H_{16}H(OH)$ anzusehen.

Aus der wässrigen Schicht, von welcher die ölige getrennt war, konnte das Bleisalz $C_{12}H_{22}SO_7Pb$ abgeschieden werden. Man kann dies als das Salz eines Sulfäthylderivates einer *Hydroxylcampholsäure* $C_{10}H_{20}O_4$ ansehen, welche von der Campholsäure $C_{10}H_{18}O_2$ um 2HO differirt, zweibasisch ist und $C_8H_{18}(COOH)_2$ geschrieben werden muss.

Endlich fand sich unter den Producten der Elektrolyse noch *Terpin* und eine schwefelhaltige complexe Säure. (C. r. **90**. 531—34. [8.*] März.)

J. de Montgolfier, Ueber *Derivate des Terpentinöls und des Cymols*. (Ann. Chim. Phys. [5.] **19**. 145—167. C.-Bl. **79**. 52 und 61.)

W. Königs, Einwirkung von *Phosphorsuperchlorid und Phosphoroxychlorid auf salzsaures Cinchonin*. Um Aufschluss über die Bindungsart des Sauerstoffes im Cinchonin zu gewinnen, hat Verf. das Studium der Einwirkung des Phosphorchlorides auf dasselbe begonnen. In dieser Beziehung liegt nur eine Angabe von Hlasiwetz (Fehling, Handwörterbuch II. 709) vor, dass Phosphorpentachlorid ohne Wirkung auf Cinchonin ist. In der That wirkt dasselbe allein nicht auf Cinchonin ein, auch nicht bei Wasserbadwärme; bei stärkerem Erhitzen verkohlt schliesslich das Cinchonin. Ebenso wenig scheint Phosphoroxychlorid für sich auf salzsaures Cinchonin zu wirken, welches sich darin löst, aber unverändert bleibt. Mischt man aber gepulvertes, neutrales, salzsaures Cinchonin, welches bei 110° getrocknet ist, mit 2 Thln. Phosphorsuperchlorid zusammen und giebt zu dem Gemische allmälig die 6—7 fache Menge Phosphoroxychlorid, so erwärmt sich die Masse unter lebhafter Salzsäureentwickelung. Zur Beendigung der Reaction wurde noch längere Zeit auf 80° und schliesslich auf 100° erwärmt. Das erkaltete Product wurde in Schneewasser gegossen und nach beendeter Zersetzung der Chlorphosphorverbindungen mit Ammoniak versetzt. Zuerst fällt ein gelblicher harzartiger Körper, von welchem abfiltrirt wird; auf weiteren Zusatz von Ammoniak trübt sich die Flüssigkeit milchig und nach einiger Zeit, rascher beim Umrühren, scheidet sich eine weisse krystallinische Masse aus. Dieselbe wird mit Wasser gut ausgewaschen, in wenig absolutem Alkohol, in welchem sie ungleich leichter löslich ist als das Cinchonin, gelöst, mit Wasser gefällt und schliesslich aus heissem verdünnten Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so weisse, breite Nadeln, die gegen

52° schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff; in kochendem Wasser löst sie sich nur wenig und krystallisirt beim Erkalten in feinen weissen Nadeln. Am besten krystallisirt sie aus heissem Weingeiste und aus Aether. Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab Zahlen, welche am nächsten mit der Formel $C_{19}H_{21}ClN_2$ übereinstimmen. Die Substanz wäre demnach Cinchonin, in welchem Hydroxyl durch Chlor vertreten ist, während man zu der Formel $C_{19}H_{19}ClN_2$, welche weniger gut mit den analystischen Daten übereinstimmt, gelangen würde durch Annahme einer (CO)-Gruppe im Cinchonin und Abspaltung von 1 Mol. Salzsäure aus einem intermediär gebildeten Producte $C_{19}H_{20}Cl_2N_2$. Jedenfalls ist die Base sauerstofffrei. Ihre salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid versetzt einen hellgelben Niederschlag, der sich in heisser verdünnter Salzsäure ziemlich schwer löst; beim Erkalten scheidet sich das Platinsalz in schönen goldgelben Kryställchen aus. Die Base giebt in weingeistiger Lösung sowohl an alkoholisches Kali beim Kochen wie auch an Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur Chlor ab und unterscheidet sich darin wesentlich vom Chlorocinchonid, $C_{20}H_{25}N_2OCl$, ZORN's, aus welchem weder durch alkoholisches Kali noch durch Natriumamalgam Chlor herausgenommen werden soll. Die Untersuchung der hierbei entstehenden Producte, sowie der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid und Phosphoroxychlorid auf salzsaures Chinin, welche unter gleichen Bedingungen erfolgt wie beim Cinchonin, bleibt vorbehalten. (Ber. Chem. Ges. **13**. 285—87. 23. [11.*] Febr. München.)

Alex. Pöhl, *Ueber Pilocarpin.* In der Absicht, einen Einblick in die Constitution des Pilocarpin zu erhalten, hat Vf. mit demselben Spaltungsversuche angestellt und zwar durch Erhitzen des Pilocarpins mit Salzsäure, wie mit Barytwasser in zugeschmolzenen Glasröhren. In beiden Fällen hat er das Erhitzen bis auf 170° C. allmälig gesteigert, indem er öfters den Inhalt der Röhre auf Pilocarpin prüfte, bei 170° C. nach zweitägigem Erhitzen blieb er stehen, da einerseits eine Röhre mit Barytwasser gesprengt wurde, andererseits die salzsaure Lösung sich bräunlich färbte. Es wäre zu erwarten gewesen, dass bei solcher Temperatur und hohem Drucke eine Spaltung vor sich gegangen wäre, doch ergab die Untersuchung des Inhaltes der Röhren, dass nicht nur die chemischen Eigenschaften unverändert blieben, sondern auch die physiologische Wirkung, denn es wirkte ebenso myotisch, wie das gewöhnliche Pilocarpin. Ein Spaltungsversuch mit Aetznatron bei trockener Destillation war günstiger und ich fand dabei im Destillat einen Körper, der in Hinsicht auf Reactionen mit Coniin als identisch sich erwies, auch sogar in Hinsicht der Einwirkung auf die Polarisationsebene erwies sich dieses Spaltungsproduct identisch mit Coniin — nämlich rechtsdrehend. Dem Geruche nach war es als Coniin vollkommen erkennbar. — Das Pilocarpin ist ohne Zersetzung nicht flüchtig.

Ferner prüfte Vf. die optischen Eigenschaften des Pilocarpins, wobei es sich ergab, dass das specifische Drehungsvermögen des Pilocarpins durch die Gegenwart inactiver Moleküle Veränderungen zeigt und zwar wie die meisten activen Substanzen bei steigendem Procentgehalte an inactivem Lösungsmittel eine Vermehrung der specifischen Rotation. Bei Verzeichnung der Rotationen für verschiedene Concentrationen der Lösungen nach graphischer Methode erhielt man eine Linie 2. Grades, welche die Abhängigkeit der specifischen Drehung von q (der inactiven Substanz durch die Gleichung ausdrückt

$$[\alpha]_D = A + \frac{Bq}{C + q}$$

In einer Tabelle sind die Beobachtungen der Ablenkung, sowie die berechneten specifischen Drehungen gegeben. Nebenbei hat Vf. auch noch das Brechungsvermögen des Pilocarpins geprüft und fand eine Erscheinung, die ihm früher auch schon bei Chinin auffiel, dass nämlich das Brechungsvermögen mit dem Rotationsvermögen in gewissem Zusammenhange stehen muss, denn die Curve des specifischen Brechungsvermögens für verschiedene Concentrationen einer Alkaloïdlösung hat einige Uebereinstimmung mit der Curve, welche die Abhängigkeit der specifischen Rotation vom inactiven Lösungsmittel desselben Alkaloïdes darstellt.

Eine *Untersuchung des Pilocarpins vom forensisch-chemischen Standpunkte* aus, führte zu dem Resultate, dass man dasselbe bei einer Analyse in Gegenwart von anderen Giften in der Chloroformausschüttelung aus alkalischer Lösung anzutreffen hat. Neben allgemeinen Alkaloïdreactionen, von denen die Phosphormolybdänsäure und Jodjodkalium die empfindlichsten sind, ist als specifische die grüne Farbenreaction mit doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure zu erwähnen; diese Farbenreactionen hat Vf., so wie er es für die anderen Farbenreactionen, die zur Ermittelung von Pflanzengiften dienen, gethan, spektroscopisch geprüft und fand ein höchst practisches Absorptionsspektrum. Die Beobachtungen stellte er für verschiedene Intensitäten der Färbung an und bei Verzeichnung entsprechend verschiedener Absorptionsspektra erhielt ich den Einblick in den für diese Reaction charakteristischen Gang der Absorption. Es erscheint nämlich bei 3 cm gefärbter Flüssigkeitsschicht nur der linke Theil des Spektrums bis $B\ ^1/_2\ C$ durch rothe und von E bis b durch

grüne Lichtstrahlen beleuchtet. Die Absorptionsränder sind ziemlich scharf, darauf wird bei allmäliger Abnahme der Intensität nach *F* hin der Rand verwaschen und blaue Lichtstrahlen brechen sich Bahn; gleichzeitig nimmt der Absorptionsstreif an Dunkelheit ab es treten ferner allmälig die orangen, wie gelben Lichtstrahlen auf und schliesslich nach vollkommenem Schwinden des mittleren Absorptionsstreifes erhellt sich auch der rechte Theil des Spektrums.

Die quantitative Bestimmung des Pilocarpin geschieht am zweckmässigsten als Phosphormolybdat, das in Gegenwart von freier Salzsäure ausgefällt und bei 100° C. getrocknet wird. 100 Thle. Phosphormolybdat entsprechen = 45,66 Thle. Pilocarpin. (Tagebl. d. Ntf. Vers. zu Baden-Baden 1879. 190—91.)

H. Weidel und **M. v. Schmidt**, Ueber die *Bildung der Cinchomeronsäure aus Chinin und deren Identität mit einer Pyridindicarbonsäure.* (Wien. Sitzungsber. **79**. 2. Abth. 827 bis 836. C.-Bl. **79**. 486.)

G. L. Ciamician, Ueber das *Verhalten des Ammoniakgummiharzes bei der Destillation über Zinkstaub.* (Wien. Sitzungsber. **79**. 317—30. C.-Bl. **79**. 264.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

C. Hansen, Ueber den *Einfluss der Lüftung auf die Gährung*. (Medd. fra Carlsberg Labor. Hft. **2**. Naturf. **13**. 27—28.)

Scheurer-Kestner, Ueber ein bei der *Brotbereitung sich bildendes Verdauungsferment.* Vf. theilt Versuche mit, welche sein Vater im Jahre 1872 zur Bereitung eines Brotes angestellt hat, dem sein halbes Gewicht Fleisch einverleibt war u. das man nur in warmem Wasser zu vertheilen brauchte, um eine leicht verdauliche und nahrhafte Suppe zu erhalten. Solches Brot, im Jahre 1873 bereitet, hat sich bis jetzt weich, frisch und unverdorben erhalten. — Bei der Gährung des Brotteiges bildet sich ein Ferment, welches (ähnlich wie das Verdauungsferment von Carica papaya [**79**. 633] und die Fermente der „fleischfressenden Pflanzen") eine vollständige Verdauung des Fibrins und der dasselbe begleitenden Substanzen bewirkt.

Das sogen. *Suppenbrot* wird folgendermaassen bereitet. Man rührt 550—575 g Mehl mit 50 g Sauerteig und 300 g frischem gehackten Ochsenfleische zusammen, setzt das zur Teigbildung nöthige Wasser hinzu und lässt 2 bis 3 Stunden an einem warmen Orte stehen. Man findet leicht die Zeit, welche nöthig ist, um das Fleisch vollständig zum Zergehen und Auflösen im Teige zu bringen. Darauf formt und backt man das Brot wie gewöhnlich. Um eine zu starke Säuerung zu vermeiden, setzt man obigem Teige 1 g doppeltkohlensaures Natron zu; desgl. zur Verbesserung des Geschmackes etwas Salz, doch wird es dadurch hygroskopisch. Ersetzt man einen Theil des Fleisches durch gebratenen Speck oder auch durch Hammelfleisch unter Zusatz von etwas Zwiebel etc., so lässt sich der Geschmack bedeutend verbessern. (C. r. **90**. 369—70. [23.*] Febr. Paris.)

Rudolf v. Jaksch, Ueber die *Entwickelungsbedingungen des Micrococcus Ureae.* Um Näheres über die Lebens- und Wachsthumsverhältnisse des Micrococcus Ureae Pasteur zu erfahren, versuchte Vf. denselben ausserhalb des Harns in Nährlösungen zu züchten. Es stellte sich heraus, dass für die Entwickelung dieses Pilzes ausser zwei organischen Salzen und Harnstoff noch eine kohlenstoffhaltige Substanz unentbehrlich ist. Aus diesen Substanzen wurde eine Nährlösung von geeigneter Concentration hergestellt und mit dieser dann eine lange Reihe von Generationen gezüchtet. Die Methode dieser Zucht war der Art, dass eine Verunreinigung mit anderen Microorganismen durchaus ausgeschlossen war. Mit dieser Reincultur wurden dann die Versuche angestellt. Das Temperaturoptimum dieses Pilzes wurde bei 30° C. gefunden, eine Kälte bis 15° C. unter Null tödtet den Pilz nicht. Ein einstündiges Erhitzen auf eine Temperatur von 70° C. hebt die Entwickelungsfähigkeit desselben vollkommen auf. Als kohlenstoffhaltiges Nährmaterial waren verwendbar: Salze der Essigsäure, Milchsäure, Apfelsäure, Weinsäure, Bernsteinsäure. und Zucker, weniger geeignet erschienen die Salze der Ameisensäure und Buttersäure mit fixer Basis, und ungeeignet oxaminsaure, oxalsaure Salze, die Ammoniaksalze der Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure. Der Harnstoff kann neben einigen dieser Säuren und zwar neben den Oxysäuren und der Bernsteinsäure durch die Ammoniaksalze derselben ersetzt werden, unter gewissen Bedingungen auch durch oxaminsaure und hippursaure Salze. Die Amidofettsäuren, Asparaginsäure und Asparagin sind im Stande gleichzeitig den Stickstoff und Kohlenstoff zu liefern. Die Salze aromatischer Säuren (ausser der Hippursäure) sind ein ungünstiges Nährmaterial. Eine ausführliche Mittheilung über diese Versuche, sowie über die Vegetationsform dieses Pilzes und die in den erwähnten Versuchen erhaltenen Stoffwechselproducte wird soeben zur Publication vorbereitet. (Med. C.-Bl. **18**. 180—81. 6. März [20. Febr.] Prag.)

E. Baumann, Zur *Kenntniss der aromatischen Producte des Thierkörpers. Hydroparacumarsäure* ist das nächste Umwandlungsproduct des Tyrosins bei der Fäulniss (**79**. 599) und findet sich auch unter den Fäulnissproducten des Eiweisses (s. d. fgd. Notiz), wo

sie jedenfalls aus dem intermediär auftretenden Tyrosin entsteht. Hiernach konnte es kaum zweifelhaft sein, dass das aus dem Eiweiss der Nahrung im Darme abgespaltene Tyrosin dort zu einem grösseren oder kleineren Theile dieselbe Zersetzung erfährt wie bei der Fäulniss im Organismus. Der Harn wurde deshalb auf aromatische Oxysäure untersucht, doch konnte darin mit Bestimmtheit nur *Paraoxyphenylessigsäure* nachgewiesen werden, obgleich einige Versuche auch die Anwesenheit der Hydroparacumarsäure als möglich erscheinen liessen; hierüber sollen weitere Versuche entscheiden. Was die erstere Säure betrifft, so konnte sie mittelbar aus dem Tyrosin, aber auch direkt aus einem niederen Homologen desselben, $C_8H_9NO_3$, entstanden sein. Versuche, ein solches (durch Kochen von Hornspähnen mit Schwefelsäure neben Tyrosin) zu gewinnen, ergaben ein negatives Resultat.

Vf. hat früher (**79**. 599) eine Umwandlungsreihe des Tyrosins bis Phenol aufgestellt. Wenn sich diese in Wirklichkeit so entwickelt, so müsste im Organismus aus Hydroparacumarsäure zunächst Paraäthylphenol und daraus Paraoxyphenylessigsäure entstehen. Vf. stellte zur Aufklärung dieser Frage einen Versuch am Menschen an, indem er reine Hydroparacumarsäure eingab, und den Harn untersuchte. Es ergab sich, dass der grössere Theil der Säure verschwunden war, während der Rest unverändert ausgeschieden wurde, Paraoxyphenylessigsäure aber konnte nicht aufgefunden werden. Hiernach bleibt die Möglichkeit offen, dass das Tyrosin unter bestimmten Bedingungen direct unter Kohlensäure- und Ammoniakabspaltung Paraoxyphenylessigsäure liefert. Weitere Versuche sollen hierüber entscheiden.

Schliesslich spricht Vf. über die Bildung von *Skatol* aus den aromatischen Oxysäuren des Harnes, die er bei durch Cloakenschlamm eingeleiteter Fäulniss beobachtete. (Ber. Chem. Ges. 23. Febr. Berlin.)

E. Salkowski und **H. Salkowski**, Weitere Beiträge zur *Kenntniss der Fäulnissproducte des Eiweisses.* 1. Ueber das *Vorkommen von aromatischen Oxysäuren unter den Fäulnissproducten des Eiweisses.* Nachdem die Vff. unter diesen Producten *Paraoxyphenylessigsäure* nachgewiesen (**79**. 377. 509), sind sie bei späteren Versuchen mit Fleisch u. Serumalbumin in allen Fällen aromatischen Oxysäuren, meist in erheblicher Menge, begegnet. Ihre Abscheidung gelang durch Destillation des Säuregemisches mit überhitztem Wasserdampfe, welcher die niederen Fettsäuren und die niederen aromatischen Säuren aus der Reihe der Benzoësäure verflüchtigt, während die aromatischen Oxysäuren im Rückstande bleiben. Auf diese Weise wurde aus Serumalbumin Paraoxyphenylessigsäure, aus Fleisch *Paraoxyphenylpropionsäure* (*Hydroparacumarsäure*) erhalten. In diesem Befunde erblicken die Verff. einerseits eine weitere Bestätigung der von O. Nasse (**79**. 487) aufgestellten These über das Vorkommen einer monohydroxylirten aromatischen Gruppe im Eiweiss (welche übrigens schon durch die Phenolbildung erwiesen war), andererseits der von E. Baumann (**79**. 599) auf Grund seiner Beobachtung der Bildung von Hydroparacumarsäure bei der Fäulniss des Tyrosins geäusserten Vermuthung, dass die „bei der Eiweissfäulniss nach einem Tage gebildete Säure“ Hydroparacumarsäure sei. Man darf wohl das bei der Fäulniss zuerst gebildete Tyrosin geradezu als die Quelle der letzteren Säure ansprechen.

2. Ueber eine *skatolbildende Substanz.* Eine solche wurde in dem Gemische der Säuren von der Fäulniss des Eiweiss und zwar als Begleiter der Oxysäuren gefunden. Sie wurde entweder als solche abgeschieden oder doch ihre Gegenwart nachgewiesen. Letzteres geschieht, indem man eine kleine Probe der Oxysäure in einem Röhrchen destillirt, dann Destillat und Rückstand sammt dem zerschnittenen Glasröhrchen in ein kleines Kölbchen bringt, welches etwas verdünnte Natronlauge enthält und destillirt. Mit den Wasserdämpfen geht Skatol in Substanz über oder es bleibt bei sehr kleinen Mengen in dem Destillat gelöst und lässt sich dann durch salpetrigsäurehaltige Salpetersäure nachweisen. Zu wiederholten Malen ist es gelungen, die skatologene Substanz in kleiner Menge zu isoliren. Sie scheidet sich neben und mit den Oxysäuren aus der wässerigen Lösung in kleinen weissen Körnchen und Warzen aus, welche etwas schwerer als die Oxysäuren in Wasser löslich sind. Die Körnchen enthalten Stickstoff. Sie schmelzen bei 161° unter Gasentwickelung und Bildung eines Destillates: das Gas ist Kohlensäure, das Destillat Skatol. (Br. Chem. Ges. **13**. 189—93. 9. Febr. [26. Jan.] Berlin und Münster.)

F. Selmi, Ueber die bei der *Fäulniss des Eiweisses auftretenden alkaloidartigen Körper.* Vf. beschreibt das zur Abscheidung benutzte Verfahren und bespricht die flüchtigen Nebenproducte; er giebt die Reactionen der abgeschiedenen Körper, sowie Abbildungen der Krystallformen der Chlorhydrate und der Verbindungen mit jodirtem Jodwasserstoff. Die Chlorhydrate wirken auf Frösche in hohem Grade giftig, ähnlich wie Curare. Analytische Daten sind nicht mitgetheilt, es sind aber Operationen zur Darstellung in grösserem Maasstabe im Gange. — Die alkaloidartigen Körper sind verschieden, je nachdem die Fäulniss des Eiweisses mit oder ohne Luftzutritt stattfindet. Im letzteren Falle bildet sich als flüchtige Base fast nur Ammoniak, während bei Luftzutritt auch noch flüchtige Aminbasen entstehen. Werden die alkaloidartigen Körper mit kaustischen Alkalien behandelt, so ent-

wickelt sich Ammoniak und es bildet sich eine Substanz von intensivem Coniingeruche. Letzterer Körper ist destillirbar und reducirt das phosphormolybdänsaure Ammoniak; er entsteht in grösserer Menge nach Einwirkung von Oxydationsmitteln und nachherigem Zusatze von Alkali. Bei etwas energischer wirkenden Oxydationen bilden sich flüchtige Fettsäuren. (Ber. Chem. Ges. **13.** 206—7. Februar.)

Emrich Ráthay, Ueber *nectarabsondernde Trichome einiger Melampyrumarten.* Die Ergebnisse dieser Arbeit lauten: 1. Die Punkte, welche die Systematiker schon längst an den Hochblättern verschiedener Melampyren beobachteten, sind bei Melampyrum arvense, nemorosum, pratense und barbatum Trichome, und zwar Schuppen, die aus einer kurzen Fusszelle und einer kreisrunden Scheibe bestehen, welche mit ihrer Mitte der Fusszelle aufsitzt. Die Scheibe selbst setzt sich aus einer einzigen Schichte prismatischer Zellen zusammen. 2. Nach ihrer Function gehören die Schuppen der genannten Melampyren zu den Hautdrüsen DE BARY's, indem sie auf der Oberseite ihrer Scheibe zwischen der Cuticula und den Zellmembranen der prismatischen Zellen eine Flüssigkeit ausscheiden, welche durch Zersprengung der Cuticula ins Freie gelangt und dort von den Ameisen aufgesucht und verzehrt wird. 3. Die ausgeschiedene Flüssigkeit enthält mindestens 2 p. C. einer das Kupferoxyd in der Kälte nicht reducirenden Zuckerart. 4. Die Entwicklungsgeschichte der Schuppen ist im wesentlichen dieselbe wie die anderer ähnlichen Gebilde. 5. Der Zweck, den die Schuppen für die Melampyren haben, lässt sich weder nach der Hypothese BELT's und DELPINO's über die extrafloralen Nectarien noch nach der Hypothese KERNER's über den gleichen Gegenstand erklären. Eingangs enthält diese Arbeit in einer Anmerkung die vorläufige Mittheilung, dass die in Form von Tröpfchen entleerten Inhalte der Spermogonien gewisser Accidiomyceten, wie des Gymnosporangium fuscum und conicum, süss schmecken, zuckerhaltig sind und von den Ameisen eifrig aufgesucht werden. (Wien. Anz. 1880. 26. [5*] Febr. Wien.)

C. de Candolle u. **R. Pictet,** Ueber die *Wirkung lang fortgesetzter intensiver Kälte auf die Keimfähigkeit der Samen.* In Ergänzung der schon seit lange bekannten Wirkung intensiver Kälte auf die Pflanzensamen haben die Vff. diese Versuche wieder aufgenommen, in der Absicht, die Dauer der Kältewirkung möglichst zu steigern. Die ersten Versuche wurden am 27. März 1878 an Lepidium sativum, Sinapis alba, Brassica oleracea und Triticum vulgare angestellt. Vier dünne Glasröhren, von denen jede Samen einer Species enthielt, wurden mittelst schwefliger Säure 6 Stunden lang einer Temperatur exponirt, die allmälig von — 39 bis auf — 50° C. sank. Am zweitfolgenden Tage wurden aus jeder Röhre 24 Samen ausgesäet neben einer gleichen Zahl von Samen derselben Species und Herkunft, die nicht abgekühlt worden waren. Am 23. April waren alle Samen von Lepidium, Sinapis und Brassica aufgegangen, ohne dass sich ein Unterschied in der Entwickelung der abgekühlten Samen ergeben. Bei Triticum gingen nur 7 Samen von den abgekühlten auf, aber es stellte sich heraus, dass Alkohol zu den Samen während des Versuches gedrungen war. Einige Tage später wurde ein zweiter Versuch mit einer grösseren Anzahl von Samen und einer niedrigeren Temperatur angestellt; die Samen gehörten 13 verschiedenen Species an. Als die Temperatur, — 40°, erreicht war, wurde flüssiges Stickoxydul auf die Röhren mit dem Samen gegossen, und nach 2 Stunden zeigte ein Alkohol-Thermometer die Temperatur — 80° C. an. Am nächsten Tage wurden dann die Samen neben gleichen nicht abgekühlten ausgesäet, und sämmtliche keimten nach und nach, mit Ausnahme von 3 Arten, welche aber wahrscheinlich von schlechter Qualität waren, keimten zur selben Zeit wie die andern und brachten ganz normale Pflanzen hervor. Es muss noch bemerkt werden, dass die Samen keine besondere Austrocknung erfahren hatten. Die Samen der Mimosa pudica waren zur Saat sehr alt, mehr als 15 Jahre, alle anderen waren aber im Sommer und Herbste 1877 geerntet. Diese interessanten Versuche werden von de CANDOLLE und PICTET noch fortgesetzt und nach andern Richtungen erweitert. (Arch. des st. phys. et nat. [3] **2.** Nov. 1879. Ind.-Bl. **17,** 41.)

J. Giglioli, *Widerstandsfähigkeit verschiedener Samen gegen Gase und Flüssigkeiten.* (Gazz. chim. **9.** 474—505. Oct. 1879. Portici.)

Gurnaud, *Einfluss des Lichtes und der Humusdecke auf das Wachsthum der Waldbäume.* (C. r. **90.** 144—47. [19.*] Jan.)

C. A. Weber, Ueber *specifische Assimilationsenergie.* Bekanntlich sind es die grünen Blätter bei höheren Pflanzen, welche durch ihre Assimilationsthätigkeit die verbrennliche Pflanzensubstanz selbst erzeugen. Diese aber wird durch das Trockengewicht abzüglich der Asche gemessen, wozu noch ein durch die Athmung entstandener Verlust hinzuzufügen ist. Es ist eine naheliegende Frage, ob die Erzeugung von Trockensubstanz, bezogen auf die Einheit der Blattfläche, bei allen Pflanzen die nämliche, oder eine specifisch verschiedene ist; und diese Frage suchte Vf. durch das Experiment zu beantworten. Natürlich sind nur Pflanzen zu vergleichen, welche unter vollkommen gleichen äusseren Verhältnissen vegetirten. Ferner war genau zu bestimmen, wie gross die zu jeder Zeit während des Versuches an diesen Pflanzen vorhandene Blattfläche war und wie viel verbrennliche Substanz jede derselben während der ganzen Zeit producirt hatte. Zuletzt war das Gewicht

der ganzen assimilirten Substanz durch die Summe aller, an den successiven Tagen des Versuches vorhanden gewesenen Blattflächen zu dividiren, wodurch unmittelbar der Ausdruck erhalten wurde für die assimilatorische Leistungsfähigkeit der Blattfläche, ihre Assimilationsenergie; es wurde so ermittelt, wie viel Trockensubstanz die Einheit der Blattfläche an einem Assimilationstage im Mittel producirte. Die Dauer eines jeden Assimilationstages wurde künstlich abgegrenzt durch zu bestimmten Stunden vorgenommene Verdunkelung der Pflanzen. Als Versuchspflanzen dienten Tropaeolum majus, Phaseolus multiflorus, Ricinus communis, Helianthus annuus, die in Töpfen in einem kleinen Gewächshause gezogen wurden; ihre Blattflächen wurden täglich nach zwei Methoden bestimmt. Die täglich wirksamen Quadratcentimeter der Blattflächen wurden mit der Zahl der Beleuchtungsstunden und in das Gewicht der assimilirten Substanz dividirt, und so die durchschnittliche Leistung eines Quadratcentimeter Blattfläche in einer Stunde bezüglich der Assimilation erhalten. Nach Anbringung der nothwendigen Correctionen ergab sich als Assimilationsenergie von Tropaeolum 4,466 g, von Phaseolus 3,215 g, von Ricinus 5,292 g und von Helianthus 5,569 g. Sonach besass jedes einer bestimmten Species angehörige Individuum eine besondere Assimilationsgrösse. Ob sich diese specifischen Energien bei anderen Versuchsbedingungen relativ ändern, wäre erst zu entscheiden. (Dissertation; Natf. **13.** 86.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Verneuil und **Bourgeois**, *Künstliche Darstellung des Skorodits.* Eine conc. Lösung von Arsensäure wurde mit Eisendraht in einer geschlossenen Röhre auf 140—150° erhitzt. Der Draht bedeckte sich nach einigen Stunden mit einer grauen gallertartigen Masse, welche bald die Flüssigkeit ganz ausfüllte. Dieser Körper ist ein Gemenge von amorphem arsensauren Eisenoxyde und arseniger Säure in kleinen Krystallen. Bei fortgesetzter Erhitzung verschwindet die gallertartige Masse allmälig und verwandelt sich in Skorodit, während sich gleichzeitig neue Gallerte bildet u. s. f., bis die Arsensäurelösung zu verdünnt geworden ist, um noch weiter wirken zu können. Dies dauert etwa 8 Tage lang. Zusammensetzung, spec. Wärme, Dichte und Krystallform der Krystalle stimmten mit denen des natürlichen Skorodits überein. (C. r. **90.** 223—25. [2.*] Febr.)

J. v. Janovsky, Zur *Kenntniss des Niobits (Iserits) vom Isergebirge.* (Ber. Chem. Ges. **13.** 139—42. 7. Febr. [19. Jan.] Reichenberg, Höhere Gew.-Schule.)

Gorceix, Ueber den *Martit von Brasilien.* (C. r. **90.** 316—18. [16.*] Febr.)

R. Helmhacker, Ueber das *Vorkommen des Goldes in Dioriten und Serpentinen.* (Oesterr. Z. **28.** 97—99 und Forts. 28. Febr.)

P. Hautefeuille, *Künstliche Darstellung des Leucits.* Verf. schmolz in einem Platintiegel bei Rothglühhitze ein Gemenge von Kaliumaluminat und -Vanadat mit Fragmenten stark geglühter Kieselsäure. Sobald letztere angegriffen wird, begann die Bildung der Krystalle, welche Anfangs klein waren, aber bei längerem Schmelzen (25 Tage) so gross wurden, dass sie gut gemessen werden konnten. (C. r. **90.** 313—16. [16.*] Febr.)

P. Hautefeuille, Ueber ein dem *Leucit entsprechendes Kaliumeisenoxydsilicat.* Der Vf. hat zu wiederholten Malen vergeblich versucht, bei der künstlichen Darstellung des Feldspathes die Thonerde durch Eisenoxyd zu ersetzen; dagegen gelang es ihm, ein Eisenoxyd-Kaliumsilicat darzustellen, welches durch seine Eigenschaften und Zusammensetzung ganz dem Leucit analog war. Die Darstellung geschah durch Schmelzen von amorphem Eisenoxyd und amorpher Kieselsäure mit Kaliumvanadat im Silbertiegel. Man erhielt kleine Ikositetaëder von der Zusammensetzung $4SiO_2,Fe_2O_3,KO$. (C. r. **90.** 378—80. [23.*] Febr. Paris.)

O. Crosby, Ueber den *Pinit* aus dem östlichen Massachusetts. (Sill. Amer. J. [3.] **19.** 116—22. Februar.)

S. F. Peckham und **C. W. Hall**, Ueber den *Lintonit* und andere Formen des *Thomsonit*: eine vorläufige Notiz über die *Zoolithe* aus der Gegend von Grand Marais, Cook County, Minnesota. (Sill. Amer. J. [3.] **19.** 122—30. Febr.)

W. J. Comstock, Analysen einiger amerikanischer *Tantalate.* (Sill. Amer. J. [3.] **19.** 131—33. Februar.)

P. Hautefeuille, Ueber zwei *neue Aluminium-Lithiumsilicate.* Durch Schmelzen von Kieselerde und Thonerde mit Lithiumvanadat erhielt Vf. die Verbindungen ausser Petalit $30SiO_2,4Al_2O_3,3SiO$ noch zwei andere: $5SiO_2,Al_2O_3,SiO$ und $6SiO_2,Al_2O_3,SiO$. (C. r. **90.** 541—44. [8.*] März.)

Domeyko, Ueber *Calcium- und Magnesiumphosphat und -borophosphat aus dem Mejilonesguano.* (C. r. **90.** 541—47. [8.*] März.)

Ed. Willm, Ueber die *Zusammensetzung des Mineralwassers von Cransac (Aveyron).* Von den zwei Quellen, die früher untersucht wurden, existirt nur noch eine, die untere Richardquelle, Temp. 12,4°.

	Wasser vom 15. April 1879	Wasser vom 14. Ju 1879
Freie Kohlensäure . . .	0,0175 g	—
Schwefels. Magnesia . . .	1,7920	1,9985 g
„ Kalk . . .	1,5640	1,5623
„ Thonerde . . .	0,2800	0,1760
„ Manganoxydul . .	0,0158	0,0704
„ Nickel . . .	0,0007	0,0008
„ Kali . . .	0,2230	0,1446
„ Natron . . .		0,0908
„ Lithion . . .	Spur	Spur
„ Rubidion . . .		
„ Zink . . .		
Chlornatrium	0,0151	0,0161
Kieselsäure	0,0790	0,0870
Phosphor- und Borsäure . .	Spur	Spur
Summa per Liter	3,9696 g	4,1465 g
Gewicht des Eindampfrückstandes	3,9820 „	4,1820 „

(C. r. **90**. 547—48. [8.*] März.)

8. Technische Chemie.

A. Schertel, *Analysen der Gase aus den Pilz'schen Oefen*, welche auf den königlic Hüttenwerken bei Freiberg ausgeführt worden sind, um über die Ausnutzung des Bre stoffes Erfahrung zu gewinnen. Vortrag gehalten im Bergmännischen Vereine zu Freib (B.-H.-Z. **39**. 85—87. 12. März.)

Vereinigter Flamm- und Bessemer-Ofen, nach F. Krupp. Abbildungen des Of und Thätigkeit desselben. Beschreibung des Processes s. **79**. 591. (Polyt. Journ. 2 432—34.)

Cl. Winkler, Ueber *walzbares Cobalt und Nickel*. Die Versuche über die Darstell regulinischen und womöglich bearbeitbaren Nickels und Cobalts begannen in Pfannen im Jahre 1866, hatten aber zunächst keinen anderen Erfolg, als dass man lernte, d Metalle in grösseren Quantitäten zu schmelzen und zu giessen, so dass gegossenes Ni in Gestalt von Anoden für die galvanische Vernickelung jetzt einen ständigen Hand artikel bildet. Man hatte bei jenen Versuchen Gelegenheit, die bedeutende Verwandtsc der gedachten Metalle zu Kohlenstoff und Silicium zu beobachten, mit denen sie V bindungen liefern, die in ihrem Aeusseren, wie in ihrem Verhalten dem grauen Rohei überaus ähnlich sind. Auffälligerweise liess sich auch durch fast völlige Entkohlung Metalle, wie man solche durch Umschmelzen derselben mit ihren Oxyden oder auch sc durch mehrtägiges Glühen derselben in einer Oxydumhüllung leicht erreichte, keine friedigende Ductilität erzielen; eine ausgesprochene Neigung, krystallinisches Gefüge zunehmen oder selbst deutlich zu krystallisiren, beeinträchtigt jederzeit den Zusammenh der Masse, so dass sie, obwohl in ihren einzelnen Partikeln völlig dehnbar, unter Hammer oder zwischen den Walzen in Stücke fiel. Fast möchte man meinen, dass di Verhalten die Folge einer so weit getriebenen Entkohlung gewesen sei.

Erst im Jahre 1877 gelang es dem Hüttenmeister Edelmann, Nickel von hoher De barkeit darzustellen und dasselbe zu dünnem Blech und Draht zu verarbeiten, ohne c es jedoch möglich gewesen wäre, die Bedingungen zur Erreichung eines unfehlbaren folges genügend festzustellen. Inzwischen erfolgte 1879 eine Publication Th. Fleitma in Iserlohn (**79**. 302), in welcher mitgetheilt wurde, dass Nickel wie Cobalt durch Zu von etwa $^1/_8$ p. c. Magnesium eine vollkommene Structurveränderung erlitten und ta lose Ductilität annähmen. Bei Wiederholung dieser Versuche in Pfannenstiel hat es unermittelten Gründen nicht gelingen wollen, durch einen unter verschiedenen Verhältnis und in verschiedener Höhe gegebenen Magnesiumzusatz einen dem geschilderten glei kommenden Erfolg zu erreichen, vielmehr behielten beide Metalle ihre ursprüngliche brüch Beschaffenheit bei. Dagegen wurde es dem Hüttenmeister Bischoff kurze Zeit da möglich, durch einen umsichtig geleiteten Gaarungsprocess dem Cobalte die Dehnbar und Zähigkeit des besten weichen Eisens zu geben, es in der Hitze, wie in der Kälte v kommen schmied- und schweissbar, überhaupt im höchsten Grade ductil zu machen. I selbe Verfahren, auf Nickel angewendet, führte zu gleich günstigem Erfolge. Es wäre wünschen, dass diese beiden so schönen und unveränderlichen Metalle, die auch nicht mindeste Neigung zum Anlaufen oder Rosten zeigen, technische Verwendung fänden, wenn auch nicht gerade eine massige, so doch eine ungemein vielfache sein könnte. Vort

gehalten im Bergmännischen Verein zu Freiberg am 22. Januar. (B.- u. H.-Z. **39.** 87. 12. März.)

E. Engler, *Ein Apparat zur Prüfung des Petroleums.* Beschreibung s. in der fgd. Nummer. (Chemische Industrie, Februarheft. 53. Ind. Bl. **17.** 98—101. Karlsruhe.)

C. Engler, *Ueber die Löslichkeit der Metalle in Petroleum.* Dr. Stevenson Macadam hat in einem vor der pharmaceutischen Gesellschaft zu Edinburgh gehaltenen Vortrage darauf aufmerksam gemacht, dass das Blei in nicht unerheblicher Menge in Petroleum sich auflöse, dass in Folge davon beim Brennen des Oeles in Lampen durch sich bildendes Metalloxyd eine Verkohlung des Dochtes eintrete und so auch die Leuchtkraft des Oeles beeinträchtigt werde. Macadam warnt desshalb vor Anwendung metallischen Bleies bei Herstellung von Petroleum-Reservoirs, Behältern an Petroleum-Lampen, Löthungen etc.

Da nähere Angaben über die Löslichkeit der Metalle in Petroleum noch fehlen, wurden von dem Vf. in Gemeinschaft mit Kniss im chemisch-techn. Laboratorium des Polytechnikums Karlsruhe Versuche nach dieser Richtung ausgeführt, die in der Kürze folgende Resultate ergeben haben:

Die Lösung der Metalle — es wurden Versuche mit Blei, Zink, Zinn, Kupfer, Magnesium und Natrium ausgeführt — in Petroleum tritt nur ein, wenn das Oel vor oder während der Behandlung mit dem Metall mit Luft, resp. Sauerstoff in Berührung gebracht worden war. Durch die Behandlung des Petroleums, insbesondere der höher siedenden Theile desselben, mit Luft bilden sich beträchtliche Mengen saurer Verbindungen, die als die eigentlichen Lösungsmittel der Metalle betrachtet werden müssen, denn wenn man das Petroleum vermittels Aetzkali sorgfältig von allen sauren Verbindungen befreit, in Wasserstoff- oder Kohlensäure-Brom destillirt und unter Durchleiten derselben Gase mit Metall erwärmt, löst sich gar nichts des letzteren auf, während andrerseits die Löslichkeit ungemein wächst, wenn Luft oder Sauerstoff durch das mit Metall in Berührung befindliche warme Oel geleitet wird. Sehr häufig ging bei letzteren Versuchen die Oxydation der Metalle, insbesondere diejenige des Bleies und Magnesiums, rascher vor sich als die des Oeles, so dass sich bei beendigtem Versuche neben gelöstem Metalle noch beträchtlichere Mengen ungelöster Metalloxyde nachweisen liessen, ein Resultat, das jedenfalls in naher Beziehung steht, zu der von Schiel constatirten Oxydation des Bleies unter Terpentinöl zu Bleioxyd und Bleisuperoxyd. Indem sich der Vf. schliesslich gegen die übliche Erklärung dieser Oxydationswirkungen als durch ozonisirten Sauerstoff hervorgerufen, aussprach, behält er sich die Mittheilung der detaillirten Versuchsresultate unter verschiedenen Bedingungen gelöster Metallmengen, sowie die nähere Untersuchung der durch directe Lichtoxydation des Petroleums entsprechende Säuren vor. (Tagebl. d. Ntf. Vers. zu Baden-Baden **1879.** 192.)

Kleine Mittheilungen.

Marmorirung des verzinnten Eisenbleches (Weissbleches) mit calcinirter Soda. Die calcinirte oder entwässerte Soda wird dergestalt zum Marmoriren des Weissbleches angewandt, dass man dieselbe in einem verzinnten kupfernen Gefässe oder in einem emaillirten Blechtopfe mit Wasser kocht, die zu marmorirenden Sachen so lange hineinlegt, bis man das gewünschte Resultat erhalten hat, oder man legt die Sachen von vornherein in die Flüssigkeit und lässt sie mitkochen. Das Abwaschen, Abputzen, Lackiren ist dasselbe Verfahren, wie bei allen andern dergleichen Verfahrungsweisen. Je nach der Geschwindigkeit, mit der man die Marmorirung erzielen will, richtet sich der Sodazusatz und kann man beispielsweise auf ein Trinkglas mit Wasser die Grösse eines Fingerglieds Soda rechnen. Anfänger thun indess gut, zunächst mit kleineren Portionen zu beginnen, um sich die nöthige Routine zu verschaffen. Will man Hohlgefässe, innen wie aussen marmoriren, so kann man für die innere Marmorirung sich des Blechgefässes selbst bedienen; man beobachte indess dabei, dass man das Kochen der Mischung nicht durch direktes Feuer, sondern indirekt, beispielsweise in einer Ofenröhre u. s. w. bewirkt. Die sich an dem äusseren Boden festsetzende Schwärze lässt sich in diesem Falle leicht beseitigen, ohne nachtheiligen Einfluss für das Gefäss selbst, resp. dessen Marmorirung zurückzulassen. Die äussere Marmorirung geschieht wie vorstehend beschrieben. Es ist eine bekannte Sache, dass alle Recepte mit Säuregemischen die Krystallisation in ihrer Form nicht etwa hervorrufen, sondern dieselbe nur blosslegen. Beim Zugiessen der betreffenden Säuren bildet sich nämlich ein dunkler Absatz von Zinnsäure, der, abgewaschen, die Marmorirung des Bleches zu Tage treten lässt. Bei Anwendung von calcinirter Soda hat man im Gegensatz zur Säuremarmorirung bei gleichem Bleche nicht einmal annähernde Krystalle erhalten, als bei der Säure-Anwendung. Während man bei der letzteren alle erdenklichen Figuren erzeugte, erhielt man bei Sodamarmorirung sonst gleichmässige, schöne Krystalle, deren Entstehungsursache wohl in dem in der calcinirten Soda spurenweis vorhandenen Aetznatron zu suchen sein dürfte,

welches alle, selbst die kleinsten Fetttheilchen des Bleches verzehrt und die **Marmorirung** bloslе (Metallarbeiter 1879, 377; Pol. Not. **35.** 22—23. Ende Januar.)

Neue Methode, Ceresin aus Erdwachs (Ozokerit) zu erzeugen von H. Ujhely Wien (D. P.). Der Ozokerit wird auf kaltem oder warmem Wege bis zur Sättigung in Aether g löst. Diese Lösung lässt man verschiedene Filter passiren und in eine Destillirblase bringen, der Aether abgetrieben und condensirt wird. Der condensirte Aether kehrt sofort wieder automati — Alles im hermetisch geschlossenen Raume — zu den Löseständern zurück, um dann von neu seine Funktion zu beginnen Der Rückstand in der Blase ist sämmtliches Paraffin und sämmtlic Oel, welche im Erdwachse enthalten sind. Beide mechanisch gemengten Fabrikate werden entwe durch Temperaturerniedrigung oder durch Filterpressen vollständig getrennt. Das gewonnene Para ist hart, von blendend weisser Farbe und völlig geruchlos. Die gewonnenen vollständig paraff freien Oele geben ohne weitere Verarbeitung ein werthvolles Produkt für Maschinenöle ab. Du das neue Verfahren werden, anstatt wie bisher 60 p. c. nunmehr 90 p. c. reines Ceresin aus d Rohstoffe gewonnen. Da ferner dem Verfahren bedeutende Ersparniss an Raum, Anlagecapital, beitslöhnen und Brennmaterial nachgerühmt wird, so könnte dasselbe leicht berufen sein, eine to Veränderung in der Ceresinindustrie hervorzurufen. Ceresin dürfte vielleicht aufhören, Gegenst einer Separatindustrie, Specialconcurrent des Bienenwachses zu sein, und dürfte statt dessen der sammten Stearin- und Paraffin-Industrie eine nachhaltige Concurrenz bereiten. Für Galizien u Bukwina hat ein Consortium bereits die Ausnutzung des Patentes an sich gebracht und mit dem B einer Fabrik begonnen. (Chemiker-Zeitung 1880, 5; Pol. Not. **35.** 29—30. Ende Januar.)

Neue Putzlappen für Metalle. Unter der Bezeichnung „Serviette magique" komm Gewebe in den Handel, mit welchen man Metallgegenstände rasch blank zu putzen vermag. Di Gewebe bestehen aus einem Wollenstoff, welcher mit Seife und Trippel getränkt und mit etwas rallin gefärbt ist. Man stellt dieselben her, indem man 4 g Marseiller Seife in 20 g Wasser l der Lösung 2 g Trippel hinzufügt, das Gemisch mit dem Farbstoff schwach färbt und ein Stück Z von ca. 70 cm Länge und 10 cm Breite damit tränkt und trocknen lässt. (Polyt. Notizbl. 3 31. Ende Januar.)

Reinigung des Rauches. Durch einen von Johnson und Hobbs in Manchester erfunde Apparat, Rauchwäscher genannt, sollen namentlich die Schwefelverbindungen und der Russ seitigt werden. Der Rauchwäscher ist am Ende des Feuerraumes aufgestellt und stellt in W lichkeit eine Erweiterung des Zuges dar. Der gewöhnliche hohe Schornstein ist ausser Thätig und durch einen von viel geringerer Höbe in Verbindung mit der Maschine ersetzt, welche d Zuge durch einen Ventilator nachhilft. Für die Zwecke der Versuche, die damit angestellt wurd waren die Züge so arrangirt, um die Verbrennungsproducte entweder durch den Apparat oder gewöhnlichen Schornstein hinauf zu schicken und so war es sehr leicht, Vergleiche zwischen d neuen und dem alten Systeme anzustellen. Das System basirt auf der Thatsache, dass Lösungen wisser Stoffe oder selbst Wasser allein die Eigenschaft besitzen, gasförmige Schwefelverbindungen absorbiren, und wie der Apparat zeigt, wird zu gleicher Zeit der Rauch fast vollständig von R befreit. Die Einrichtung besteht in einer Erweiterung des Zuges durch einen ganz luftdichten Ca oder besser Kammer, welche die Gase auf ihrem Wege nach dem Schornstein passiren. Der Bo dieser Kammer ist eine wasserdichte und mit Wasser gefüllte Cisterne, und im Innern sind hint einander 2—3 im Winkel von 45° aufgestellte hölzerne Schirme oder Siebe angebracht, deren Hö so disponirt sind, dass sie gewundene, verticale Durchströmungs-Oeffnungen lassen. Vor den Sie sind Schaufelräder angebracht, deren Flügel in die Oberfläche des Wassers in der Cisterne eintauch Diese Räder machen etwa 200, und der zur Verstärkung der Luftbewegung angebrachte Ventila 400 Umdrehungen in der Minute. Die Erfahrung lehrt, dass ein Apparat, wie hier erläutert, 4 oder 5 Durchschnittskessel genügt und etwa $2^1/_2$ Pferdekräfte bedarf. Der Vorgang ist aus ordentlich einfach: Die Cisterne wird mit Kalkwasser gefüllt, und sobald der Apparat in Beweg gesetzt ist, wird das Wasser in Form eines Sprühregens durch die Flügelräder gegen die Schir geschleudert. Zu gleicher Zeit zicht der Ventilator die Verbrennungsgase durch die Kammer h durch, welche dabei die Durchlässe in den Sieben passiren müssen. Auf diese Weise kommt je kleinste Theil des Rauches mit der Flüssigkeit in Berührung, mit der Wirkung, dass durch d Kalk die Schwefelgase vollständig absorbirt und die Russtheile ausgewaschen und im Was zurückgehalten werden. Würde Wasser allein benutzt, so könnte dies bald sauer und für Eisentheile ätzend werden', wie bei den ersten nur mit Wasser angestellten Versuchen sich Evidenz ergeben hat. Durch die Anwendung von Kalk wird die Säure neutralisirt und wirkt ni mehr zerstörend. Uebrigens sind Eisentheile in dem Apparat so sehr, als nur möglich, vermied

In Goodfellow's Werken, in Hyde, ist einer dieser Apparate in Verbindung mit zwei Kess in Thätigkeit. Es war, wie oben erwähnt, die Einrichtung getroffen, dass nach Belieben der Rau wie gewöhnlich nach dem Schornstein oder durch den Wasch-Apparat geschickt werden konnte. Versuche waren nur bestimmt, in grossen Zügen die von dem Apparat behaupteten Vortheile d zulegen. Die Feuer wurden derartig geschürt, dass sie in der grösstmöglichsten Menge schwar Rauch entwickelten, welchen man zunächst durch den hohen Schornstein entweichen liess, um se

Qualität zu zeigen. Hierauf wurde er durch den Rauchwäscher geschickt, und als er durch die kurze darin befindliche Esse entwich, war die Veränderung in seinen Aussehen ganz merkwürdig. Er glich eher schmutzigem Dampf als etwas Anderem und wurde in der Entfernung weniger Meter von der Mündung der Esse ganz unsichtbar. Die Ursache dieses Aussehens war Gegenstand einer lebhaften Erörterung. Um zu zeigen, dass der Russ dabei nicht mitwirke, wurde ein feuchtes weisses Taschentuch während 10 Minuten in dem ausströmenden Rauch gehalten. Es ergab sich als nicht im geringsten beschmutzt, wogegen ein angefeuchtetes Taschentuch, in den Zug am Fusse des grossen Schornsteins und in nicht gewaschenen Rauch gehalten in kürzerer Zeit bedeutend geschwärzt wurde. (D. Wollengewerbe Nr. 1 u. 2, 1880; Ind.-Bl. **17.** 45—47. 5. Febr.)

Künstlicher Leim für die Papierfabrication, von Aug. Abadie. Für die Papierfabrication kann man aus Stärke einen sehr brauchbaren Leim gewinnen. Die Stärke besitzt die Eigenschaft, sehr bedeutend aufzuschwellen, wenn sie mit einer heissen Lösung kaustischer Salze behandelt wird. Man erhält dann eine leimartige Masse, die ziemlich transparent, biegsam und elastisch, aber unlöslich in kaltem und schwer löslich in kochendem Wasser ist. Dieses schon seit mehreren Jahren bekannte Verfahren musste aber wieder aufgegeben werden. Jetzt stellt Vf. jedoch durch Anwendung alkalischer oder neutraler Chlorverbindungen, z. B. Chlorcalcium, einen künstlichen Leim her, der dicht und mehr oder weniger hart ist und sich in kaltem Wasser leicht löst; aber man kann auch eine harte Masse erzeugen, die elastisch, durchscheinend und in heissem Wasser nicht löslich ist. Um die Stärke nach dieser neuen Methode zu behandeln, benutzt man Chlormagnesium, das man einer Quantität kochenden Wassers, wie es zur Umbildung der Stärke nöthig ist, zusetzt. Diese Lösung lässt man einige Zeit stehen, zieht dann die klare Flüssigkeit, die man zur Behandlung der Stärke benutzt, ab und setzt hierauf eine geringe Menge Schwefelsäure hinzu. Von Wichtigkeit ist, dass man nur ganz reines Wasser zur Benutzung nimmt. Zu der auf angegebene Art vorbereiteten Flüssigkeit setzt man die Stärke und bringt das Ganze zum Kochen. Ungefähr eine Stunde lang wird dies Gemenge auf 90° Wärme unterhalten, ist dann flüssig geworden und erhält nun einen Zusatz von geklärtem Kalkwasser, bis es wieder neutral reagirt. Man wiederholt das Kochen noch einmal und erhält nun einen zur Papierfabrication geeigneten künstlichen Leim. Die Masse lässt sich vorräthig halten, indem man die Flüssigkeit zum Erstarren in Formen bringt, aus denen sie in festem Zustande herausgenommen wird, um von Neuem gelöst zu werden, wofern man nicht vorzieht unter Benutzung von Wärme zu arbeiten. Zur Umwandlung von 100 kg Stärke braucht man 100 kg Chlormagnesium, 1 kg Salzsäure und die zur Lösung der Stärke nöthige Wassermenge. (Papierzeitung 1880. 83; Ind.-Bl. **17.** 49. 5. Febr.)

Nachweis von Alaun im Mehle und Brote. W. Lenz berichtet über verschiedene zu diesem Zwecke vorgeschlagene ältere und neuere Methoden von Hadow, Horsley, Hassal, Stoddart, Young, Dupré, Welborn, deren zum Theil im C.-Bl. bereits früher gedacht worden ist. (Z. anal. Ch. **19.** 100—10. Jan.)

Ueber Retinol nach einem Gutachten des Münchener Polyt. Vereins. Das Retinol ist eine dickliche gelbliche, bei auffallendem Lichte schwach fluorescirende Flüssigkeit von öliger Consistenz und nur schwachem petroleumartigem Geruche, der aber mit demjenigen des Petroleums nicht identisch ist. Der Geschmack ist etwas bitterlich und stechend, aber nicht stark; das Anfühlen öligschmierig. Auf Papier bringt das Retinol einen Fettfleck hervor. Es ist leichter als Wasser; Kalium, welches leichter als Retinol ist und deshalb auf diesem schwimmt, wird davon nicht im mindesten verändert. Das specifische Gewicht des Retinols ist bei 14° C. = 0,96, also etwas schwerer, wie das von Pelletier und Walter durch Destillation von Fichtenharz dargestellte reine Retinol, welches eine klare, ölartige, sanft anzufühlende, am Licht sich nicht färbende geruch- und geschmacklose Flüssigkeit von 0,90 specifischem Gewichte darstellt. Auf das untersuchte Retinol wirken weder ätzende Kalilauge noch kalte concentrirte Schwefelsäure verändernd ein; beim Erhitzen mit letzterer tritt Schwärzung ein und das mit Wasser verdünnte saure Product erzeugt eine stark fluorescirende Flüssigkeit. Es fängt bei 235° C. an zu sieden, der Siedepunkt steigt bis 252°, wobei wenig Oel übergeht, worauf er langsam bis auf 265° steigt, jedenfalls in Folge stattgefundener Zersetzung oder molekularer Veränderung. Eine Beimischung von Rüböl oder anderen fetten Oelen konnte nicht nachgewiesen werden. Es war demnach das untersuchte Product entweder nicht ganz reines Ratinol, oder ein diesem ganz analogen Product der trockenen Destillation entweder von Harz, oder von bituminösem Schiefer oder von Holzkohle. Das Product dürfte als Schmiermittel als Ersatz für Rüböl sowohl wegen seiner Consistenz als auch wegen seiner Unveränderlichkeit, wegen seiner Eigenschaft, sich weder zu verdicken, noch ranzig zu werden und weder Metalle oder andere Gegenstände anzugreifen, ganz vorzüglich sein. (Ind.-Bl. **17.** 57. Febr.)

Zur Verfälschung und Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln, von Ferd. Fischer. Mehl, Conditoreiwaaren, Zucker, Fleisch, Wurst, Milch. (Polyt. Journ. **235.** 140—50. Mitte Januar.)

Zur Milchuntersuchung, von GEISSLER. Die Untersuchung einer Milch zum Zwe der Controle derselben als Marktmilch, zum Zwecke der Feststellung einer Verfälschung also, m nach anderen Grundsätzen geschehen, als die Untersuchung einer Milch, deren Zusammensetzung nau erforscht werden soll. Während bei der letzteren Untersuchung alle Bestandtheile festgest werden müssen und Zeit und Mühe nicht in Betracht kommen, grösster Zuverlässigkeit der er tenen Resultate gegenüber, genügt bei der ersteren die Bestimmung weniger Bestandtheile und die zuwendende Methode muss neben möglichster Genauigkeit auch eine rasche Ausführung zulas Die zahlreichen Arbeiten, welche im Laufe des letzten Jahres über Milchanalyse theils in Fach schriften, theils in besonderen Brochuren und in grösseren Werken veröffentlicht worden sind, c statiren beinahe übereinstimmend, dass das specifische Gewicht von Milch aus ganzen Stallungen innerhalb sehr enger Grenzen (1,029—1,033) schwankt und dass die gegentheiligen Behauptun von grösseren Schwankungen sich nur auf die Milch einzelner oder weniger Kühe beziehen, d also der Bestimmung des specifischen Gewichtes bei Untersuchung von Marktmilch eine grosse deutung beizulegen ist und dass hierzu das Araeometer oder Laktodensimeter nach QUEVENNE zweckmässigste und fast allein auf wissenschaftlicher Basis beruhende Instrument ist. Herr A theker MÜLLER in Bern hat die Genugthuung, dass die Methode, für welche er seit länger 20 Jahren eintritt, allgemeine Anerkennung findet. So wesentliche Anhaltspunkte aber auch specifische Gewicht für die Beurtheilung einer Marktmilch liefert, in allen Fällen gewährt es n genügende Sicherheit gegen Täuschungen, da theilweis abgerahmte und mit Wasser verdünnte M dennoch ein richtiges specifisches Gewicht zeigen kann. Durch Construction von Apparaten, wel auf der grösseren oder geringeren Undurchsichtigkeit der Milch basiren, Milchspiegeln oder La skopen, hat man versucht, solche Milch auch ohne specielle chemische Operationen zu erkennen, d erfahren diese Instrumente, ebenso wie die sogenannten Rahmmesser oder Cremometer in den o genannten Arbeiten durchschnittlich eine wenig günstige Beurtheilung. Von vielen Seiten wird gesprochen, dass die sogenannte Nagelprobe, sowie das Beobachten der Farbe und Durchsichtig der an der Milchwage herunterrinnenden Milch dem geübten Untersucher ebenso gute Anhaltspu biete, als die optischen Milchprüfer. (Ausführliches hierüber findet man besonders in P. V „Die Milchprüfungsmethoden etc.", Bremen, M. HEINSIUS. 2 M. 50 Pf.). Ist eine Milch des aus irgend welchen Gründen einer Fälschung verdächtig, ohne dass dieselbe bereits auf Grund i zu niedrigen oder zu hohen specifischen Gewichtes verurtheilt werden kann, so kann nur die mische Analyse nähere Aufschlüsse darüber, ob Fälschung vorliegt oder nicht, geben. In meisten Fällen genügt hierfür schon die Bestimmung des Trockenrückstandes, der meist zweckm die des Fettes, seltener die der Asche angeschlossen wird. Die gebräuchliche Bestimmung Trockenrückstand und Fett durch Eintrocknen der Milch mit dem 10—15fachen Quarzpulver, G sand, Schwerspath oder dergleichen und Entfetten des trocknen Pulvers mit Aether hat gr Schattenseiten deshalb, weil man immer, auch bei Anwendung von wenig Milch, mit grossen Me Material arbeiten muss, viel Aether gebraucht und diesen zum Schluss doch nur in einem kle Kölbchen oder Schälchen verdunsten darf. Aus der Gewichtsabnahme des entfetteten Pulvers das Fett bestimmen zu wollen, ist nicht rathsam, da beim Abgiessen des Aethers leicht ein Körnc des Pulvers mit verschüttet werden kann. Die Bestimmung der Trockensubstanz in der Milch k jedoch nach GERBER und RADENHAUSEN ebenso genau, ja genauer erfolgen, wenn man mit einem Tropfen Essigsäure oder etwas Alkohol coagulirte Milch direct auf dem Wasserbad dampft und sodann trocknet. Das directe Trocknen der Milch ist schon früher von Prof. E. SCHU vorgeschlagen worden und auch Vf. hat nach diesem Verfahren viel und mit gutem Erfolge g beitet. Das Trocknen der coagulirten Milch geht jedoch weit rascher und es lässt sich mit d selben zugleich auch eine genaue Fettbestimmung vereinigen, wenn man dasselbe in sogenan HOFMEISTER'schen Glasschälchen vornimmt. Diese Glasschälchen sind ausserordentlich schwach Glas, wiegen pro Stück 1—2 g und fassen 20—30 cc. (FRANZ SCHILLING in Gehlberg bei Elg burg liefert solche Schälchen.) In ein solches tarirtes Schälchen wiegt man 1—2 g Milch, einen Tropfen Essigsäure zu, dampft unter Umschwenken ein, trocknet und wägt und zerreibt dann Schälchen sammt Inhalt in einer Reibschale zu feinem Pulver, was sehr leicht vor sich g Dieses Pulver extrahirt man mit Aether. Man braucht, da die Menge desselben nicht gross ist, sehr kleine Quantitäten Aether und gelangt rasch zum Ziele. Vf. will durchaus nicht behaup dass diese Fettbestimmung eine absolut genaue sei, für Untersuchung von Marktmilch genügt aber und so gute Resultate wie durch die Entfettung von 20—30 g Quarzsand, auf welchem 1— Milch eingetrocknet worden sind, werden durch dieselbe sicher auch erreicht. (Pharm. C.-Bl. [N. F. 61—62. 19. Febr. Dresden.)

Ueber den Futterwerth der Malzkeime, von O. KELLNER. Die Proteïnsubstan der Leguminosensamen erleiden bekanntlich bei der Keimung zum grossen Theil eine tief greifende Veränderung. Unter der Abspaltung stickstofffreien Materiales, welches bei der Athm der Keimlinge verbrannt wird, bilden sich chemische Verbindungen von ausserordentlich ho Stickstoffgehalte. Von dem kohlenstoffhaltigen Materiale des Sameneiweisses bleiben in diesen S stanzen nur organische Säuren zurück, so die Bernsteinsäure, die Capronsäure, die Brenztraube mit welchen der Stickstoff in einer Form verbunden vorhanden ist, die dem Ammoniak nahe s und als „Amid" bezeichnet wird.

Wenn in späteren Vegetationsstadien die Pflanze mit Hülfe ihrer grünen Organe neues stickstofffreies Material, Stärke und Zucker, producirt, werden jene stickstoffreichen Substanzen, welche hier mit dem Namen „Amidverbindungen" belegt werden sollen, in Eiweiss zurückverwandelt, in ähnlicher Weise, wie auch die anorganische Stickstoffnahrung, das Ammoniak und die Salpetersäure, von grünen Pflanzen in Proteïn übergeführt wird. Der thierische Organismus ist aber bekanntlich nicht im Stande, nach Art der höher entwickelten Pflanzen aus einfacheren Bestandtheilen complicirtere Stoffe aufzubauen, z. B. aus Ammoniak und Zucker Muskelsubstanz zu bilden. Nicht einmal der Leim, eine dem Eiweiss doch sehr nahe stehende Substanz, vermag das Proteïn der thierischen Nahrung zu ersetzen; er wirkt vielmehr nur ungefähr in derselben Weise, wie die Kohlehydrate der Nahrung, indem er verhindert, dass ein geringer Theil des verdauten Eiweisses verbrennt und vielleicht Material für die Fettbildung enthält.

In ganz derselben Weise können sich auch die Amidverbindungen im Thierkörper nicht mehr in Eiweiss umwandeln. Die in ihnen enthaltene Amidgruppe wird als Harnstoff oder Ammoniak durch den Harn ausgeschieden und bewirkt wahrscheinlich, ebenso wie das Kochsalz und der Salmiak, eine Verstärkung des Säftekreislaufes, des Eiweisszerfalles und eine Vermehrung des Harnvolumens. Die organischen Säuren jener Verbindungen treten gleichfalls nicht in die Substanz der Organe ein, sie werden vielmehr zu Kohlensäure und Wasser verbrannt und äussern hierbei nicht einmal die Wirkung der Kohlehydrate, indem sie bereits mehr Sauerstoff als jene besitzen. Der Nährwerth der Amidverbindungen ist also jedenfalls ein sehr geringer. Ob dieselben vielleicht eine diätetische Rolle spielen, die Nerven in irgend einer vortheilhaften Weise anregen, ist vorläufig nicht bekannt. Bemerkenswerth aber erscheint es, dass alle Futtermittel, welche eine relativ erhebliche Menge von Amiden enthalten, in grösseren Gaben Störungen in den Functionen einzelner Organe hervorrufen, wie dies ja von jungen Weidepflanzen, Kartoffeln, Rüben und Malzkeimen bekannt ist. Das zuletzt genannte, wegen seines hohen Proteïngehaltes und seiner vorzüglichen Nährwirkung in der Praxis mit Recht sehr geschätzte Futtermittel steht in seinem Gehalte an Amidverbindungen den Leguminosen-Keimlingen keineswegs nach. Fünf Proben aus verschiedenen Brauereien enthielten nach Untersuchungen des Vf's. in Procenten der Trockensubstanz*:

	Gesammt-Stickstoff	Stickstoff in Amidverbindungen	Eiweiss-Stickstoff	Wirkliches Proteïn
Nr. 1	3,556	0,822	2,734	17,29
„ 2	4,213	1,023	3,190	19,94
„ 3	4,479	1,606	2,873	17,96
„ 4	5,080	1,414	3,686	23,03
„ 5	5,520	1,418	4,102	25,64

Von dem Gesammt-Stickstoffe waren demnach in nicht eiweissartigen Substanzen vorhanden:

in Nr. 1	in Nr. 2	in Nr. 3	in Nr. 4	in Nr. 5
23,1 p. c.	24,3 p. c.	35,9 p. c.	28,1 p. c.	25,7 p. c.

Die Probe Nr. 5 war sehr stark durch Samen der gemeinen Kornrade (Agrostemma Githago) verunreinigt und ist deshalb von den folgenden Berechnungen ausgeschlossen worden.

Im Durchschnitte der Proben von Nr. 1—4 stellt sich der Gesammt-Stickstoff der Malzkeime auf 4,33 p. c. Dietrich und König berechnen in ihren Tabellen über die Zusammensetzung und Verdaulichkeit der Futterstoffe als Mittel von 10 vorliegenden Analysen den Gehalt an Rohproteïn zu 26,9 p. c., den Gesammt-Stickstoff demnach zu 4,30 p. c. Die Uebereinstimmung dieser Durchschnittszahlen lässt es wohl zu, künftigen Berechnungen in der Praxis bis auf Weiteres die aus Vf's. Analysen sich ergebende Zahl für den Gehalt an wirklichem Proteïn zu Grunde zu legen. Derselbe beträgt von der Trockensubstanz 19,5 p. c. bei Schwankungen von 17,3 bis 23,0 p. c.

Die zur Verfütterung gelangenden lufttrockenen Malzkeime würden alsdann folgende procentische Zusammensetzung haben:

Wasser	Reinasche	Organ. Substanz	Proteïn	Rohfaser	Extractstoffe	Fett
10,1	7,2	82,7	17,6	14,3	48,7	2,1.

An verdaulichen Stoffen würden in der lufttrockenen Masse bei einem Nährstoffverhältnisse von 1:4,4 vorhanden sein: 12,8 p. c. Eiweiss, 51,6 Kohlehydrate (incl. Amidverbindungen) und 17 p. c.

* Die Bestimmung des Amidstickstoffes wurde nach der von R. Sachsse vorgeschlagenen verbesserten Methode vorgenommen und deren Zuverlässigkeit durch directe Stickstoffbedingungen in den eiweissfreien Extracten controlirt. Nach einem früher (1873) ebenfalls von Sachsse empfohlenen Verfahren zur Bestimmung des Asparagins, durch welches indessen nur ein Theil des Stickstoffes der Amide ermittelt werden kann, hatte bereits E. Meissl eine Probe von Malzkeimen untersucht und dabei eine sehr niedrige Zahl für die Menge des nicht in Eiweiss gebundenen Stickstoffes gefunden. Seine Probe enthielt ausserdem nur 23 p. c. Rohproteïn in der Trockensubstanz. (Oest. landw. Wochenbl. 1876. Nr. 18. 208.)

Fett, während unter Nichtberücksichtigung der Amidverbindungen dieser Gehalt betragen w
19,4 p. c. Eiweiss, 45,0 Kohlehydrate und 1,7 Fett bei einem Nährstoffverhältnisse von 1:2,
Im Vergleiche zu anderen Futtermitteln berechnete sich früher der Geldwerth von
Malzkeimen auf 12,04 Mk., während er sich nach obigen Untersuchungen auf 9,92 Mk. re
aber immerhin gegenüber dem gegenwärtigen Marktpreise hoch genug bleibt, um den Ankau
die Verwendung dieses Futtermittels vortheilhaft erscheinen zu lassen. (Landw. Presse 6. 18
12. April. Hohenheim.)

Patente: Alfred M. Méry, Paris. *Fabrication von Pigmenten.* Mischen der Farben
Leim, 534 Glycerin, 208 Wasser, 208 Wachs, 12½ Ammoniak, 12½ Harz. (E. P. 37
21. Sept. 1878.) — James Law, Castleton. *Beize für Türkischroth.* Anwendung von Ric
schwefelsäure. (E. P. 3690 vom 18. Sept. 1878.) — A. J. Poirrier und D. A. Rosens
Paris. *Metallüster auf Webstoffen.* Tränken mit Metalllösungen (z. B. Bleiacetat), Aussetze
Luft mit wenig H_2S. (E. P. 5517 vom 16. Dec. 1878.) — James Hickisson, London.
auf Geweben, Papier etc. Vanadinsalze mit Oxydationsmitteln (Nickel- und Kupfersalze), en
in flüssiger Form oder als Stifte. (E. P. 5122 vom 13. Dec. 1878.) — Michael Neu
Raab. *Kunstwolle.* Lumpen, Abfälle etc. mit Sodalösung gekocht, gewaschen, nachher in ein
Bad von Chlorcalcium und Magnesiumsulfat gebracht, mit HCl versetzt, mit 0,5procentiger S
sung gewaschen. (E. P. 5178 vom 17. Dec. 1878.) — Ferd. Versmann und Jul. v. Qu
London. *Reinigung von Leuchtgas.* Leiten bei 280—300° über Metalle oder Metalloxyde, d
rösen Stoffen incorporirt sind. (E. P. 5291 vom 27. Dec. 1878.) — Rich. H. Yeomans,
wich. Eindampfen von Salzlösungen. Erhitzen durch eingelegte Röhren, die mittels Dampf
werden. (E. P. 168 vom 17. Dec. 1878.) — Rob. Müller jun. und H. Böckel, Schön
Gewinnung von Jod und ein Apparat zur *Gewinnung von Jod und Brom.* Die Jod und Bro
fliesst einem Chlorstrome entgegen; hierzu ein besonderer Thurm. (D. P. 7743 vom 12.
1878.) — Gawalovsky und Kusz, Brünn. *Gewinnung von Extractölen aus Waschwässern
Seifenflüssigkeiten.* Versetzen mit Schwefelleber, Ansäuern mit HCl: der H_2S zerstört die Farb
die Fettsäuren scheiden sich oben ab. Abtropfen derselben auf Tüchern, Anrühren mit Kal
chromat, Zusatz von HCl, Filtriren und Pressen des Rückstandes oder Erwärmen desselb
Trichtern, wobei ein gelbes Oel erhalten wird. Daraus scheidet sich bei 12° Stearinsäure ab
säure bleibt flüssig. (D. P. 7338 vom 7. Aug. 1878.) — Jul. Pfeiffer, Will. Fitz-
Mac Carty und Talleyrand-Périgord de Sagan, Paris. *Phosphorescirende Pulver.* (D. P.
vom 24. Dec. 1878.)

Inhalt: Abadie, A., Leim für Papierfabriken 221. — Baumann, E., Aromatische Prodd. des Thier
214. — Berthelot, Chemische Stabilität unt. d. Einflusse von Schallschwingungen 209; Bildungswärme des
hydrates 210; Darstell. der Ueberschwefelsäure durch Elektrolyse 210 — Candolle, C. de, und R. Pictet,
von Kälte auf Samen 216. — Cantoni, G., Const. von Flüssigkeiten 209. — Ciamician, G. L., Darst. v
moniakgummi über Zinkstaub 214. — Comstock, W. J., Amerikanische Tantalate 217. — Crosby, O., Pi
— Domeyko, Ca- und Mg-Phosphat etc. aus Guano 217. — Engler, E., Prüfung von Petroleum 219; Lösl
der Metalle in Petroleum 219. — Fischer, F., Verfälschung und Untersuchung von Nahrungsmitteln 221. —
walovsky und Kusz, Extractöle 224. — Geissler, Milchuntersuchung 222. — Giglioli, J., Einwirku
Gasen und Flüssigk. auf Samen 216. — Gorceix, Martit 217. — Gurnaud, Einfluss des Lichtes auf Hum
Wachsthum 116. — Hansen, C., Einfl. der Lüftung auf die Gährung 214. — Hautefeuille, P., Darstellu
Leucit 217; Ein dem Leucit ähnliches Silicat 217; Neue Al-Li-Silicate 217. — Heumann, K., Ultramarin
Helmhacker, R., Gold in Dioriten und Serpentinen 217, — Hickisson, J., Schrift auf Geweben etc.
Jaksch, R. v., Micrococcus Ureae 214. — Janovsky, J. v., Niobit vom Isergebirge 217. — Johnson u. H
Reinigung des Rauches 220. — Kellner, O., Futterwerth der Malzkeime 222. — Königs, W., Einwirk. vo
und PCl_3O auf salzs. Cinchonin 212. — Krupp, F., Ver. Elamm- und Bessemerofen 218. — Law, J., Beize f
kischroth 224. — Leeds, A. R., Ammoniumnitrit 211. — Lenz, W., Nachweis von Alaun im Mehl und Br
— Liebermann, C., und M. Völtzkow, Phenylsenfölglykolid 212. — Marmorirung von Weissblechen
Méry, A. Al., Fabr. von Pigmenten 223. — Montgolfier, J. de, Deriv. des Terpentinöles und Cymols
Müller, R., und H. Böckel, Gewinnung von Jod und Brom 224. — Neumann, M., Kunstwolle 224. —
ham, S. E., und C. W. Hall, Lintonit 217. — Pfeiffer, J. W. Mac Carty, und de Sagan, Phosphoresc
Pulver 224. — Pöhl, Al., Pilocarpin 213. — Poirrier, A., und D. A. Rosenstiehl, Metalllüster 224. —
lappen für Metalle 220. — Rathay, E., Nectarabsondernde Trichome der Melampyrumarten 216. — Rena
Elektrolyse des Terebentens 212. — Retinol 221. — Salkowski, E. und H., Fäulnissprodd. des Eiweisses
Scheurer-Kestner, Verdauungsferment 214. — Schertel, A., Schmelzp. verschiedener Mineralien und
210; Gase aus Pilz'schen Oefen 218. — Schuhmeister, J., Diffusion von Salzlösungen 209. — Selmi, F.,
arsenfreier Schwefelsäure 210; Fäulnissprodd. des Eiweisses 215. — Ujhely, H., Ceresin aus Erdwachs 220. —
neuil und Bourgeois, Darst. von Skorodit 217. — Versmann, J., und J. v. Quaglio, Reinigung v. Leu
224. — Vogel, H. W., Dissociation des Calciums 209. — Weber, C. A., Assimilationsenergie 216. — Weide
und M. v. Schmidt, Cinchomeronsäure 214. — Willm, Ed., Mineralwasser von Cransac 217. — Winkle
Walzbarcs Co und Ni 218. — Yeomans, R. H., Eindampfen von Salzlösungen 224.

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

MAY
5
1880

No. 15. 14. April 1880.

Chemisches Central-Blatt.

[Ers]cheint wöchentlich, der [Ja]hrgang mit 6–8 Tafeln, [Sa]ch- und Namen-Register, [ne]bst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

H. Macagno, *Luftanalysen.* Vf. veröffentlicht folgende Analysen, ausgeführt in Pa[le]rmo auf dem astronomischen Observatiorium, 72 m über dem Meeresspiegel. Die Zahlen [b]eziehen sich auf 100 l Luft. ber. auf 0° und 760 mm.

Datum 1879		Sauerstoff Liter	Kohlens. Liter	Salpeters. Grm.	Ammoniak Grm.	Org. Subst. Grm.	Für 10 Tage Mittl. Tmp.	Für 10 Tage Reg. in mm
[F]ebr.	10	—	—	—	—	—	12,4	11,58
	20	20,879	0,021	—	0,024	0,154	13,6	17,29
	28	20,891	0,048	—	0,028	0,127	12,8	3,57
[M]ärz	10	20,715	0,025	—	—	0,115	9,8	9,24
	20	19,994	0,025	—	—	0,094	13,3	—
	31	20,888	0,022	—	—	0,070	14,4	30,61
[A]pril	10	20,910	0,021	—	traces	0,076	14,3	32,01
	20	20,880	0,064	—	—	0,094	15,8	18,45
	30	20,898	0,045	—	—	0,055	16,0	14,75
[M]ai	10	20,913	0,005	—	—	0,020	14,6	17,20
	20	20,902	0,049	—	—	0,072	14,0	16,65
	31	20,017	0,033	—	0,036	0,142	19,8	2,23
[J]uni	10	20,894	0,041	—	—	0,107	20,5	—
	20	20,918	0,043	—	0,040	0,363	22,0	—
	30	20,915	0,043	—	0,009	0,162	23,5	—
[J]uli	10	20,977	0,020	traces	0,010	0,111	23,4	—
	20	20,984	0,076	—	0,080	0,157	22,6	—
	31	20,899	0,039	—	—	0,138	23,0	—
[A]ug.	10	20,910	0,028	traces	0,005	0,165	25,1	—
	20	20,888	0,030	—	0,007	0,112	25,1	—
	31	20,895	0,039	—	0,009	0,131	25,0	—
Mittel für Februar, März, April und Mai, mit Regen								
		20,717	0,033	0,000	0,008	0,102	14,2	173,18
Mittel für Juni, Juli und August, ohne Regen								
		20,920	0,039	Spur	0,009	0,160	23,4	0,00

[D]iese Tabelle zeigt, dass sowohl die Kohlensäure als auch die organischen Verunreinigungen [m]it der Temperatur zunehmen, und dass der Regen die Atmosphäre förmlich wäscht. [E]r beseitigt die schädlichen Gase, welche in der Atmosphäre über Landschaften und [S]tädten angehäuft sind, er bringt aus den höheren Regionen der Atmosphäre eine gesün[d]ere Luft herab und paralysirt die schädlichen Einflüsse der Ausdünstungsstoffe der Thiere,

Fäulniss etc. Als ein interessantes Factum hat sich ferner herausgestellt, dass bei *Siro wind* (20. März und 31. Mai) der Sauerstoffgehalt aussergewöhnlich gering zu sein pfle was noch durch fünf weitere Beobachtungen (19,998—20,064) bestätigt wurde. (Chem. **41**. 97. 27. Febr. [15. Jan.] Palermo.)

A. Volta, Einwirkung von *Ozon auf edle Metalle*. Vf. bestätigt zuvörderst, d feuchtes Ozon mit Silber Superoxyd giebt; Gold, Platin u. Palladium bleiben unveränd doch wird in letzteren occludirter H oxydirt. Quecksilber wird gleichfalls oxydirt. (G Chim. Ital. **9**. 521—32. Dec. [Juli.] 1879. Pavia.)

R. H. Ridout, *Bildung von Ozon bei der Verbrennung von Leuchtgas*. Vf. liess Leu gas aus einer Röhre von 1/8 Zoll Durchmesser brennen und umgab diese mit einer and von 5/8 Zoll Weite; in letztere war der ganzen Länge nach ein Streifen jodirtes Pa geklebt. Dasselbe zeigte alsbald das Auftreten von Ozon an, welches 1/2 Zoll oberhalb Flamme begann. (Chem. N. **41**. 98. 27. [19.*] Febr. London, Chem. Soc.)

O. N. Witt, *Bemerkungen über die Constitution der sogen. Salpetrigsäure-Dämpfe über die Darstellung derselben*. Vf. kommt, entgegengesetzt zu den Angaben Lunge's dem Resultate, dass Stickstofftrioxyd, N_2O_3, gasförmig als solches nicht existirt, dass dasselbe vielmehr im Momente seines Entstehens in ein Gemisch von Stickstoffdi- -tetroxyd spaltet, welches zwar noch die procentische Zusammensetzung, nicht mehr die moleculare Constitution des Trioxydes besitzt. Daher können analytische Meth wie Lunge sie anwandte, zur Lösung dieser Frage nicht ausreichen. Lunge hat aus Unlöslichkeit von NO in H_2SO_4 auf die Abwesenheit des ersteren in den nitrosen Däm geschlossen. Dieses Argument wird hinfällig durch die Thatsache, dass salpetersäure tige H_2SO_4 reines NO heftig verschluckt und zu Nitroschwefelsäure oxydirt. Um wie energischer muss dieselbe Reaction eintreten, wenn moleculare Mengen nascirender petersäure und NO zusammentreffen, wie dies beim Einleiten nitroser Dämpfe in H stattfindet. — Das Stickstofftetroxyd betrachtet Vf. als ein dem Nitrosylchlorid u. analoges Nitrosylnitrat, und bringt den experimentellen Beweis für seine Anschauung d Einleiten von trockenem reinen N_2O_4 in eine mit Natrium getrocknete Lösung von A in Benzol. Dabei findet eine Ausscheidung weisser Krystalle statt, welche aus re trockenem Diazobenzolnitrat bestehen und nach der Gleichung

$$C_6H_5—VH_2 + ONONO_2 = H_2O + C_6H_5.N_2.NO_3$$

entstanden sind. Die Reaction wurde quantitativ durch Ueberführung des Diazobe in Chrysoïdin verfolgt.

Leitet man nun ein Gasgemisch wie das von Lunge als N_2O_3 bezeichnete in glei Weise durch eine benzolische Analinlösung, so entweicht ein farbloses Gas, NO, wäh N_2O_4 unter Diazobenzolbildung absorbirt wird. Es gelingt auf diese Weise, das Ga seine Bestandtheile zu zerlegen und den Beweis zu führen, dass dasselbe kein einheitli Individuum ist. (Tagebl. d. Natf.-Vers. zu Baden-Baden 1879. 194.)

F. Selmi, *Lösungsmittel für arsenige Säure*. Terpentinöl löst glasige arsenige S nicht aber die porcellanartige; auch in Benzol und in Petroläther ist diese letztere k löslich; löslicher ist sie in Methylalkohol, Amylalkohol, Aether und Chloroform. Ae entzieht der gesättigten wässerigen Lösung der arsenigen Säure etwa 1 mg für je 15 Aether. Weniger entzieht er der mit Salzsäure und fast gar nichts der mit Schwe oder Weins. angesäuerten wässerigen Lösung. (Ber. Chem. Ges. **13**. 206. Febr.)

V. Merz und **W. Weith**, *Antimontrichlorid* giebt bei 200—250° mit der zehnfa Wassermenge eine brillante Krystallisation. (Ber. Chem. Ges. **13**. 210. 9. Febr. [1.* 1879.] Zürich.)

F. Selmi, *Darstellung von Wasserstoff*. Die H-Entwickelung aus Zink und Schw säure wird beschleunigt, wenn man etwas Magnesium-, Mangan- oder Eisensulfat zu (Ber. Chem. Ges. **13**. 206.)

Ed. Donath, *Vanadingehalt des käuflichen Aetznatrons*. Rammelsberg (1865) hat kanntlich das Vorkommen von Vanadin in manchen Sodarohlaugen nachgewiesen und Auftreten Vanadinsäure und Phosphorsäure haltiger gelber und rother Krystalle in auskrystallisirenden Soda beobachtet. Vf. hat nun in einem käuflichen Aetznatron e falls einen Vanadingehalt nachgewiesen, der mit den angeführten Beobachtungen im sammenhange stehen dürfte. Leitet man in eine wässerige Lösung eines solchen A natrons Schwefelwasserstoff bis zur Uebersättigung ein, so färbt sich die Flüssig schliesslich durch das gebildete Sulfovanadat stark kirschroth, eine bekanntlich für Van charakteristische und nach Engelbach (Ann. Chem. **135**. 125) auch empfindliche Reac (Polyt. Journ. **235**. 407—8. Anf. März.)

W. Demel, Zur Kenntniss der *Phosphate und Arseniate des Zinks und Cadmi* (Wien. Sitzungsb. **79**. 649—53 und 799—804. C.-Bl. **79**. 530 u. 546.)

J. Schuler, Ueber einige *Cobaltidcyanverbindungen*. Im Anschlusse an seine Un suchungen über Ferridcyanverbindungen (**79**. 145) theilt Verf. seine Beobachtungen ü folgende analoge Cobaltverbindungen mit: Cobaltidcyanblei, $Co_2C_{12}N_{12}Pb_3$ + 7aq. C tidcyanblei-Bleioxydhydrat, $Co_2C_{12}N_{12}Pb_3(PbH_2O_2)_3$ + 11aq. Cobaltidcyanblei-Bleinit

$Co_2C_{12}N_{12}Pb_3.PbN_2O_6$ + 12aq. Cobaltidcyanblei-Kalium, $Co_2C_{12}N_{12}Pb_2K_2$ + 6aq. Cobaltidcyanblei-Ammonium, $Co_2C_{12}N_{12}Pb_2(NH_4)_2$ + 6aq. (Wien. Sitzungsb. **79**. 2. Abth. 302 bis 310. März. [23.* Febr. 1879.] Wien, Bauer's Labor.)

Julius Donath, Die *specifische Wärme des Uranoxyd-Oxyduls und das Atomgewicht des Urans.* Erstere wurde im Mittel von vier Versuchen = 0,07979 gefunden, damit berechnet sich die des Urans = 0,0497. Das Product dieser Grösse in 120 als Atomgewicht giebt die Atomwärme des Urans 5,96, als die um 6 liegende Atomcapacität der Metalle. Der obige Mittelwerth für die sp. Wärme des Uranoxydoxyduls dürfte vielleicht eher etwas zu klein als zu gross ausgefallen sein. Somit wäre das frühere Atomgewicht des Urans, welches wegen O = 16 das doppelte des alten Aequivalentgewichtes darstellt, wieder rehabilitirt. (Wien. Sitzungsb. **79**. 2. Abth. 699—704. März. [17.* April 1879.] Graz.)

V. Merz und **W. Weith**, Ueber *Kupfervitriol.* Bei 200° (im Oelbade) entsteht ein grünes Salz, $6CuO.2SO_3.3H_2O$. (Ber. Chem. Ges. **13**. 210. Zürich.)

V. Merz und **W. Weith**, *Wismuthtrichlorid* giebt bei 200—250° mit der zehnfachen Wassermenge eine brillante Krystallisation. (Ber. Chem. Ges. **13**. 210. 9. Febr. [1.* Dec. 1879.] Zürich.)

C. Rammelsberg, Ueber *Vespium* und *Norwegium.* In der Vesuvlava vom J. 1631 fand **A. Scacchi** einen Körper, den er für neu hält und nach dem alten Namen des Vesuvs als Vespium bezeichnet. Derselbe ist als Metallsäure von rother Farbe in der Lava enthalten, welche ungefärbte Alkalisalze giebt, die sich auf Zusatz einer Säure gelb färben. Das Ag-Salz ist roth oder gelbroth, das Cu-Salz gelbgrün; H_2S giebt einen braunen Niederschlag und eine blaue Flüssigkeit, welche durch Zink braun wird; vor dem Löthrohre färbt die Substanz Phosphorsalz in der äusseren Flamme gelb, in der inneren grün. S. glaubt nicht an die Gegenwart von Mo oder Va, doch spricht Manches für das letztere. Bestimmter lauten die Angaben Dahll's über das Norwegium (**79**. 547), welche Verf. reproducirt. (Ber. Chem. Ges. **13**. 23. Febr. Berlin.)

4. Organische Chemie.

Armstrong, Ueber die sogen. *ungesättigten Verbindungen.* (Chem. N. **41**. 99. 27. [19.*] Febr. London, Chem. Soc.)

Rudolf Andreasch, Ueber die *Zersetzung des ameisensauren Ammoniums* in höherer Temperatur. (Wien. Sitzungsb. **79**. 345—48. C.-Bl. **79**. 309.)

A. Geuther, Verhalten der *Monochlortetrakrylsäure beim Schmelzen.* Berichtigung in Bezug auf eine Bemerkung von Kahlbaum (S. 116), welcher eine Notiz des Vf's. irrthümlich aufgefasst hat. (Ber. Chem. Ges. **13**. 242. 23. Febr. Jena.)

Rudolf Andreasch, Ueber eine der *Thioglykolsäure eigenthümliche Eisenreaction.* (Wien. Sitzungsber. **79**. 815—18. C.-Bl. **79**. 484.)

P. Melikoff, Ueber *Oxyakrylsäure.* Die Chlormilchsäure (S. 52) spaltet leicht HCl ab und geht in eine Säure von der empirischen Zusammensetzung der Pyrotraubensäure über, ist aber von dieser verschieden. Vf. nennt sie Oxyakrylsäure. Salze: $C_3H_3KO_3$ + $\frac{1}{2}H_2O$, $C_3H_3AgO_3$. Das Ca-Salz geht beim Erwärmen im Wasserbade in *glycerinsaures Calcium* über. (Ber. Chem. Ges. **13**. 271—74. 23. [4.] Febr. Odessa.)

L. W. Andrews, Ueber *Aethylenjodopikrat*, $C_6H_2(NO_2)_3OC_2H_4J$, wurde erhalten durch Einwirkung von Silberpikrat auf Aethylenjodür in Chloroformlösung bei 70—80°. (Ber. Chem. Ges. **13**. 244—45. 23. [3.] Febr. Göttingen.)

Oscar Bernheimer, Ueber *organische Ferricyanverbindungen.* (Wien. Sitzungsb. **79**. 296—98. C.-Bl. **79**. 260.)

H. Weidel, Studien über die *Verbindungen aus dem animalischen Theer.* I. *Picolin.* (Wien. Sitzungsb. **79**. 2. Abth. 837—70. C.-Bl. **79**. 485.)

A. Herzfeld, *Acetylirung einiger Kohlenhydrate nach dem Liebermann'schen Verfahren.* Octacetylglykose, Octacetylmilchzucker, Octacetylmaltose, Octacetylsaccharose, Acetylmaltodextrin, Acetylerythrodextrin, Acetylachroodextrin. (Ber. Chem. Ges. **13**. 265—68. 23. Febr. Halle.)

R. Maly, Ueber *Nitrososulfhydantoin.* (Wiener Sitzungsber. **79**. 2. Abth. 378—86. C.-Bl. **79**. 326.)

Rudolf Andreasch, Ueber die *Zersetzung des Sulfhydantoins durch Barythydrat.* (Wien. Sitzungsb. **79**. 808—14. C.-Bl. **79**. 502.)

Rudolf Benedikt, Ueber *Bromoxylderivate des Benzols.* (Wien. Sitzungsb. **79**. 2. Abth. 871—81. C.-Bl. **79**. 503.)

Wilh. Suida, Ueber die *Einwirkung von Oxalsäure auf Carbazol.* (Wien. Sitzungsb. **79**. 819—26. C.-Bl. **79**. 503.)

L. Barth und **J. Schreder**, Ueber die Einwirkung von *schmelzendem Aetznatron auf Phenol und die Synthese des Phloroglucins.* (Wien. Sitzungsb. **79**. 2. Abtheil. 287—95. C.-Bl. **79**. 261.)

L. Barth und **M. v. Schmidt**, Ueber *Derivate der α-Phenoldisulfosäure.* (W
Sitzungsb. **79**. 2. Abth. 633—41. C.-Bl. **79**. 374.)

L. Barth und **J. Schreder**, Ueber die *Oxydation des Resorcins zu Phlorog*
(Wien. Sitzungsb. **79**. 311—16. C.-Bl. **79**. 262.)

V. Tedeschi, Ueber *Resorcindisulfosäure.* (Wien. Sitzungsb. **79**. 2. Abth. 627
C.-Bl. **79**. 375.)

A. Etard, Ueber die *Synthese aromatischer Aldehyde.* Vor einiger Zeit (**79**. 101
der Vf. gezeigt, dass man durch Behandlung von Cymol aus Terpentinöl mit Chrom
chlorid ein Oel erhält, welches mit Natriumdisulfit eine krystallisirte Verbindung
Letztere liefert bei der Zersetzung mittels Natriumcarbonat einen festen Aldehyd, de
Campher aussieht und bei 80° schmilzt. Bei einer Wiederholung dieser Versuche
die Erhitzung nicht so streng vermieden wie früher, man liess die Temperatur bis
Siedepunkte des Schwefelkohlenstoffes steigen und dadurch änderte sich der Sinn de
action, indem eine chocoladenbraune krystallinische Verbindung, $C_{10}H_{14},2CrO_2Cl_2$,
stand. Diese wurde durch Wasser zersetzt und die dabei abgeschiedene organische
bindung durch Aether extrahirt, wodurch man schliesslich ein gelbes, bei 223° sied
Oel erhielt, welches alle Eigenschaften des *Cuminaldehydes* aus Römisch-Kümmelöl b
150 g Cymol hatten 140 g Aldehyd geliefert.

Nachdem der Verf. nunmehr den Benzoyl-, Isocumin-, Cumin- und Anisaldehyd
diese Weise erhalten hat, glaubt er die Reaction folgendermaassen charakterisire
können: Das Chromoxychlorid greift die Gruppe CH_3 an, welche dann unter Einwir
des Wassers in die Aldehydgruppe COH umgewandelt wird. Auf demselben Wege e
Vf. aus dem Gemenge von Ortho- und Metadimethylbenzol, welches durch Behandlung
Xylol mit Schwefelsäure resultirte, *Metamethylbenzoylaldehyd*, siedend bei 200° wie de
Gundelach beschriebene. (C. r. **90**. 534—36. [8.*] März.)

L. Barth und **J. Schreder**, Ueber die *Einwirkung von schmelzendem Aetznatron*
aromatische Säuren. (Wien. Sitzungsber. **79**. 2. Abth. 642—48. C.-Bl. **79**. 375.)

Ph. Greiff, Darstellung von *Anthranilsäure aus o-Nitrotoluol.* Im Orthonitrotolu
die Reactionsfähigkeit der Methylgruppe durch den Einfluss der Nitrogruppe vermi
deshalb erhielt auch Wachendorff (**77**. 258) durch Einwirkung von Brom etc. nicht
trobenzylbromid etc., sondern *Dibromnitrotoluol.* Vf. fand die leichte Bildung des letz
bestätigt. Dasselbe ist isomer mit der *Dibromanthranilsäure*

$$C_6H_2Br_2NO_2CH_3 \text{ und } C_6H_2Br_2NH_2COOH.$$

Die Leichtigkeit, mit der die Substanz sich in Alkalien löst, legte nun die Vermut
nahe, dass sie nicht, wie Wachendorff meinte, ein gebromtes Nitrotoluol, sondern
gebromte Anthranilsäure wäre, und in der That wurde auch durch Behandeln ders
mit Natriumamalgam in glatter Weise Anthranilsäure erhalten. Zu diesem Zwecke w
die Substanz in wenig Natronlauge gelöst und in der Kälte einen Tag mit Natriumama
behandelt. Die bräunliche Flüssigkeit wurde darauf mit Essigsäure angesäuert und
essigsaurem Kupfer versetzt, wobei sich der charakteristische, grüne Niederschlag
anthranilsaurem Kupfer bildete. Der Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff beha
und die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit eingedunstet. Die dabei ausgeschie
kaum gefärbte Krystallmasse wurde durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Wasse
reinigt. Die so erhaltene Säure schmolz bei 142°, die reine Säure bei 145°. Durch
petrige Säure wurde die Substanz in Salicylsäure und durch Erhitzen mit Kalk in A
übergeführt, wodurch der Beweis der Identität der vorliegenden Substanz mit der Athr
säure erbracht ist. In Bezug auf die Stellung der Bromatome in der Dibromanthr
säure ist zu bemerken, dass Hübner eine Dibromanthranilsäure vom Schmelzpunkte
durch Nitriren einer Dibrombenzoësäure erhalten hat, und ausserdem eine damit iso
durch Nitriren der Parametabrombenzoësäure vom Schmelzpunkte 225°, von der e
dahingestellt sein lässt, ob sie ein Derivat der Anthranilsäure ist. Die Uebereinstimm
im Schmelzpunkte macht es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass die von Wachend
und Hübner erhaltenen Substanzen identisch sind und dass diese Säure daher als
Parametabromorthoamidobenzoësäure zu bezeichnen ist.

Die erste Frage, die sich bei Betrachtung dieser höchst auffälligen Reaction darbi
ist die, ob es die Orthostellung ist, welche den nicht normalen Verlauf derselben bed
Aus den Versuchen von Wachendorff scheint hervorzugehen, dass dieselbe bejaht we
muss, da er bei Bromirung von Para- und Metaderivaten keine ähnlichen, in Alk
lösliche Körper erhalten hat. Die Orthostellung bedingt also den Austausch zwischen
Sauerstoff der Nitrogruppe und dem Wasserstoff der Methylgruppe. Wie diese Wande
zu Stande kommt, ist bis jetzt nicht mit Sicherheit zu entscheiden; man könnte sich den
dass als Zwischenprodukt ein nitrirtes Benzylbromid gebildet wird, welches durch
wirkung der Nitrogruppe in Anthranilsäure übergeht, ebenso wie Benzylchlorid d
Salpetersäure in Benzoësäure übergeführt wird. Eine gewisse Aehnlichkeit besteht
zwischen dieser Reaction und den Vorgängen bei der sogen. Nitrofuchsinschmelze, wo
die Nitrogruppe das Methyl eines Toluidins oxydirt, und endlich mag noch hingewi

sein auf die Bildung chlorhaltiger Basen bei der Reduction gewisser Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure und ebenso auf die Bildung von Dichloramidophenol bei der Einwirkung von Salzsäure auf Nitrosophenol. (Ber. Chem. Ges. **13.** 288—90. 23. [12.] Febr. München.)

L. Barth und G. Goldschmidt, *Studien über die Ellagsäure.* (Chem. Sitzungsber. **79.** 2. Abth. 491—515. C.-Bl. **79.** 549.)

A. Cahours und A. Étard. *Ueber neue Derivate des Nicotins.* Von dem Thiotetrapyridin $(C_{10}H_9N_2)_2S$ (**79.** 437.) haben die Vff. eine Reihe interessanter Derivate erhalten. Wenn man es einige Stunden lang mit verdünnter Salpetersäure am Rückflusskühler kocht, die Flüssigkeit dann zur Syrupsconsistenz abdampft und an einen kalten Ort stellt, so bilden sich nach einigen Tagen warzenförmig gruppirte Krystalle, welche Salpetersäure enthalten. Diese Lösung derselben in Wasser, giebt mit Silbernitrat einen weissen flockigen Niederschlag, aus dem man durch Vertheilung in Wasser und Behandlung mit H_2S eine weisse, in Nadeln krystallisirende, bei 228—229° schmelzende Säure (Nicotinsäure), welche mit der *Pyridincarbonsäure* von Laiblin identisch ist. Sie giebt bei der Destillation mit Kali oder Kalk unter anderen Producten auch Pyridin. Die schwefelhaltige Base, welche durch Einwirkung von Schwefel auf Nicotin entsteht, liefert also wie dieses selbst Nicotinsäure.

Da die Säuren der Pyridinreihe mit anderen Säuren Verbindungen eingehen können, so sind die oben erwähnten Krystalle als das Nitrat der Nicotinsäure zu betrachten. Dasselbe entwickelt beim Erhitzen salpetrige Dämpfe und giebt ein krystallinisches Sublimat; mit Kalk erhitzt es in Pyridin über. Die Mutterlaugen, aus denen sich das Nitrat abgeschieden hatte, enthalten reichliche Mengen Schwefelsäure, welche durch Einwirkung der Salpetersäure auf das Thiotetrapyridin entstanden ist.

Durch Erhitzen des letzteren (20 g) mit den Kupfer (25 g) (durch H reducirt) in einer Retorte erhielt man ein farbloses Destillat von basischen Eigenschaften, Siedep. 274—275°, stark lichtbrechend, bei — 20° nicht erstarrend von pilzartigem Geruche; spec. Gew. 1,1245 bei 13°; Rotationsverminderung gleich Null, sehr wenig löslich in siedendem Wasser und sich in der Kälte daraus wieder gänzlich abscheidend, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es giebt mit Salzsäure ein citronengelbes Chlorhydrat, aus dem sich die Base durch Zusatz von Kali oder Ammoniak wieder abscheidet. Die Analyse lieferte für letztere die Formel des Dipyridins $C_{10}H_{10}N_2$ mit dem sie jedoch nicht identisch ist. Vff. nennen sie desshalb *Isodipyridin.* Das Chloroplatinat bildet nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser gut ausgebildete Krystalle, deren Farbe an Kaliumdichromat erinnert: $(C_{10}H_{10}N_2,HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Ausser diesen erhält man dabei noch andere Krystalle, von der Farbe des Kupferoxyduls, deren Menge sich beim Sieden vergrössert; eine analoge Erscheinung beobachtete Baeyer bei dem Picolinplatinchlorid, welches unter ähnlichen Umständen in $(C_6H_7NCl)_2PtCl_4$ übergeht. — Vf. hat ferner dargestellt: das *Isodipyridin-Quecksilberchlorid,* $(C_{10}H_{10}N_2,HCl)_2HgCl_2$, und des *Ferricyanid* $Fe_2Cy_{12}H_6,4(C_{10}H_{10}N_2) + 5H_2O$.

Folgendes ist eins Zusammenstellung der Reactionen des Isodipyridins: seine wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag, der sich in der Wärme löst; mit Pikrinsäure ein in kleinen gelben Nadeln krystallisirendes Salz.

Das Chlorhydrat der Base giebt mit Bromwasser einen gelben Niederschlag, mit Jodlösung einen braunen Niederschlag, mit Kaliumferrocyanür einen citronengelben aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag, mit Kaliumferrocyanid nach einiger Zeit einen Niederschlag, der sich im Ueberschusse des Fällungsmittels löst, um sich darnach in Form glänzender Krystallnadeln wieder abzusetzen; mit Chlorgold entsteht ein brauner, in der Wärme zu einer schmutzig grünen Flüssigkeit löslicher Niederschlag; mit Eisenchlorid bleibt die Lösung anfangs unverändert, beim Erhitzen aber färbt sie sich dunkler und nimmt dann eine sehr schöne orangerothe Färbung an.

Die Spaltung des Thiotetrapyridins durch Kupfer in Isodipyridin kann nur dadurch erklärt werden, dass ein Theil der Base H an den andern abtritt. Uebrigens erfolgt dieselbe Spaltung auch durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung in geschlossenen Röhren auf 180°.

Obgleich das Isodipyridin aus dem Nicotin gewonnen worden ist, so hielten sich die Vff. doch noch nicht für berechtigt, in ihm die Atomgruppirung des letzteren anzunehmen, an welches sich dann 4H-Atome anlagern würden. Um hierfür eine noch sicherere Grundlage zu gewinnen, haben sie dem Nicotin durch directe Oxydation 4H-Atome zu entziehen versucht. Sie liessen desshalb Ferridcyankalium in alkalischer Lösung darauf einwirken und erhielten ein Destillat, welches mit HCl neutralisirt, concentrirt und durch Kali wieder zersetzt wurde, worauf man das Basengemenge mit Aether ausschüttelte. Dieses lieferte nach dem Abdunsten des Aethers beim Fractioniren zuerst unverändertes Nicotin und zuletzt Isodipyridin. Die Oxydation ist also nach folgender Gleichung von statten gegangen:

$$C_{10}H_{14}N_2 + 2Fe_2Cy_{12}K_6 + 4KHO = 4FeCy_6K_4 + 4H_2O + C_{10}H_{10}N_2,$$

und hiernach darf man wohl das Isodipyridin als den Fundamentalkern des Nicotins ansehen.

Schliesslich theilen die Vff. einen Versuch mit, welcher angestellt wurde, um die *Zersetzungsproducte des Nicotins* bei hoher Temperatur zu bestimmen. Sie leiteten Nicotin-

dämpfe durch eine rothglühende mit Porzellanscherben angefüllte Röhre: der grösste Theil blieb unzersetzt. Der Rest zerfiel in Pyridin, Picolin, Collidin, und ausserdem noch in andere Basen, deren Natur nicht festgestellt werden konnte. (C. r. **90**. 275—80. [16.*] Februar.

A. Oglialoro, Ueber p-*Oxymethylphenylzimmtsäure* und *Oxymethylstilben*. Erstere $CH_3.O—C_6H_4—C(CO_2H)—C_6H_5$, wurde durch Erhitzen von Anisaldehyd mit Natriumphenylacetat und Acetanhydrid erhalten; sie geht durch Kohlensäureverlust theilweise in Oxystilben, $CH_3.O—C_6H_4—CH—C_6H_5$, über. (Gazz. Chim. Ital. **9**. 533—37. Dec. [October 1879. Palermo.)

C. Marchetti, Ueber einige *Naphtolderivate*. *α-Aethylbromnaphtol*, $C_{10}H_6Br—O—C_2H_5$ krystallisirt in grossen, bei 48° schmelzenden Prismen, welche nicht in Wasser, aber sehr leicht in Aether und in Schwefelkohlenstoff löslich sind. Der entsprechende Methyläther ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 265° siedet und auch bei —10° nicht erstarrt. Das damit isomere β-Naphtolderivat kann aus Aether in kleinen Blättchen erhalten werden, welche bei 70° schmelzen und bei 294° sieden, aber schon mit Wasserdämpfen destillirbar sind. Es besitzt Ananasgeruch, während das α-Derivat geruchlos ist. (Gazz. Chim. Ital. **9**. 544—45. Dec. [Oct.] 1879. Rom. Ber. Chem. Ges. **13**. 204.)

J. Stenhouse und **Charles E. Groves**, Ueber das *Gardenin*. (Lieb. Ann. **200** 311—23. C.-Bl. 1879. 616.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

H. Ritthausen, Ueber die *Eiweisskörper verschiedener Oelsamen*. Folgende Samen wurden untersucht: Erdnuss (Arachis hypogaea), Sonnenblume (Helianthus annuus), Sesam (Pressrückstände von Sesamum indicum), Cocosnuss, Raps (Brassica Napus), ausserdem Kartoffel. Von den Resultaten hebt Vf. folgende besonders hervor:

1. Die durch Auflösen in Wasser unter Zusatz geringer Mengen Kali, Baryt- oder Kalkwasser erhaltenen Proteïnkörper zeigen in ihrer Zusammensetzung keine wesentliche Verschiedenheit gegen die mittels Kochsalzwasser oder Lösungen von Calcium-, Barium-, Magnesium-, Kalium-, Ammoniumchlorid dargestellten Körper. Die Untersuchungen von Barbieri über die Eiweisskörper der Kürbissamen führten zu demselben Resultate. Ohne Zweifel wirken die Hydrate der Alkalien und alkalischen Erden hierbei wie eine Base auf eine Säure, indem sich in Wasser leicht lösliche Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Calcium- etc. Verbindungen der Eiweisskörper bilden, in denen diese unzersetzt enthalten u. durch Neutralisation mit einer Säure durchaus unverändert abscheidbar sind. Dieser Umstand giebt der Hoffnung Raum, mit der Zeit zur Aufstellung einer brauchbaren allgemeinen Formel für diese Körper zu gelangen, wie dies Lieberkühn bereits für Eiweiss gelungen ist.

2. Die stickstoffreichen Eiweisskörper mit dem Stickstoffgehalte von mehr als 18 p. c. und in der Zusammensetzung gleich oder ähnlich dem Conglutin aus Lupinen und Mandeln sind in den Oelsamen sehr verbreitet. Nachgewiesen wurden sie bis jetzt in den bittern und süssen Mandeln (Amygdalus communis), Paranüssen (Bertholletia excelsa), Ricinussamen (Ric. communis), Kürbissamen, Sonnenblumensamen (Helianthus annuus), Erdnüssen (Arachis hypogaea), Sesamsamen (Ses. indicum), Cocosnüssen (Cocos nucifera) und von Dumas und Cahours auch im weissen Senfe, sowie in den Haselnüssen. In verschiedenen dieser Samen sind nur diese Eiweisskörper enthalten (Mandeln, Erdnüsse, Paranüsse, Kürbissamen, Sonnenblumensamen), während in anderen neben diesen noch Körper mit geringerem Gehalte an N vorkommen (Ricinussamen, Sesamsamen und Cocosnüsse). In den Raps- oder Rübsensamen (Brassica Napus) sind sie nicht nachzuweisen und ohne Zweifel gar nicht darin enthalten.

Ob ihr Vorkommen in den Samen in nächster Beziehung steht zu den vielfach beobachteten, von Pfeffer als Proteïnkörper bezeichneten Gebilden und den Krystalloiden, so dass die Gegenwart dieser gleichzeitig das Vorhandensein jener anzeigt, ist zwar in hohem Grade wahrscheinlich, doch nicht endgültig erwiesen.

3. Neben den Eiweisskörpern enthalten sämmtliche der von dem Vf. untersuchten Samen meist nur geringe Mengen anderer Stickstoffverbindungen, so dass die Annahme, es sei sämmtlicher Stickstoff allein in Form der Eiweisskörper vorhanden, als nicht begründet zu bezeichnen ist.

4. Da nun bereits für eine beträchtliche Anzahl von Samen das Vorkommen von dem Conglutin gleich oder ähnlich zusammengesetzten Proteïnstoffen mit dem Gehalte von mehr als 18 p. c. N nachgewiesen ist, muss es als unabweisliche Nothwendigkeit betrachtet werden, die bisher übliche Berechnung der Eiweisskörper aus dem bei der Analyse gefundenen Stickstoffgehalte durch Multiplication mit 6,25, welche den Gehalt von 16 p. c. in den Eiweisssubstanzen zur Voraussetzung hat, für diese Samen oder deren, bei der Thierernährung verwendete Pressrückstände aufzugeben und durch die Berechnung mit dem Factor 5,5 oder N × 5,5, welchem der N-Gehalt von 18,17 p. c. entspricht, zu ersetzen. Nach der üblichen Methode berechnet sich z. B. die Menge der Proteïnstoffe i

den zur Untersuchung benutzten Erdnusskuchen mit 7,82 p. c. N zu 48,87 p. c., während dieselbe in Wirklichkeit nur 43,01 p. c. beträgt, wird also um nahezu 6 p. c. zu hoch befunden.

Verf. hat in seiner 1872 erschienenen Schrift: „Die Eiweisskörper der Getreidearten, Hülsenfrüchte und Oelsamen“ schon die Nothwendigkeit einer Modification der bisher üblichen Berechnung dargethan (S. 236—37), und daselbst auch dargethan, dass für alle Samen der Getreidearten und Hülsenfrüchte, da keiner der darin vorkommenden Proteïnkörper weniger als 16,66 p. c. N enthält, der Multiplicator 6 zu verwenden sei und nur bei dieser Berechnung eine annähernd richtige Werthzahl erhalten werden könne; doch fand dieser Vorschlag bisher wenig Beachtung und rechnet man heute nach wie vor mit der unzulässigen Zahl 6,25. Nachdem nun aber auch die Untersuchungen Anderer (Sachsse, Barbieri, Weyl) ähnliche Resultate ergeben haben, wie Vf. sie für Conglutin der Lupinen u. Mandeln erhielt, wird man sich wohl kaum noch der Forderung entziehen können, die übliche Berechnungsmethode in den genannten Fällen aufzugeben und die richtigere anzuwenden.

5. Die N-reichen Eiweisskörper enthalten, so weit sie bis jetzt dargestellt und untersucht sind, sämmtlich, mit Ausnahme von Gliadin und dem in Paranüssen vorkommenden Proteïnkörper, weniger C als thierisches Eiweiss und Caseïn; der Unterschied beträgt 1,5 bis 2 p. c., bei Gliadin und der Paranusssubstanz immer noch 1 p. c. Damit und mit dem Nachweise des um mehr als 2 p. c. höheren N-Gehaltes dürfte die Verschiedenheit von einer grösseren Zahl thierischer Eiweisskörper zur Genüge erwiesen sein.

6. Der Gehalt dieser Körper an Schwefel schwankt von 0,55 p. c. (Erdnuss) bis 1,37 (Sesam); es zeigt sich demnach hier dieselbe Verschiedenheit, die bereits bei Untersuchung des Conglutins der Lupinen — 0,91 p. c. und der Mandeln — 0,40 — 0,45 p. c. — gefunden wurde, so dass zwischen einer an Schwefel armen, 0,4—0,5 p. c. S, und einer daran reicheren, im Durchschnitte 1,0 p. c., unterschieden werden muss. Die Erdnusssubstanz gleicht dem Conglutin der Mandeln, die von Sesam, Sonnenblume, Cocosnuss dem der Lupinen.

Den bisher bei Proteïnsubstanzen nie beobachteten hohen Gehalt an S der aus Sesamsamen mittels warmen Kochsalzwassers dargestellten Substanz 2,34 p. c., vermag Vf. gegenwärtig nur durch die Annahme einer Beimischung schwefelreicher Substanz zu erklären; möglicherweise aber giebt es auch Eiweisskörper von gleich hohem oder höherem Gehalte an S.

7. Den aus Lupinen und Mandeln früher dargestellten Eiweisskörper bezeichnete Vf., um die Aehnlichkeit seiner Zusammensetzung mit der des Gliadins, dem Bestandtheile des Weizenklebers oder Glutens, anzudeuten, durch den Namen Conglutin, und ist nun der Meinung, dass kein genügender Grund vorliegt, diese Bezeichnung mit der von Th. Weyl vorgeschlagenen zu vertauschen.

Da die bis jetzt aus verschiedenen Samen erhaltenen Präparate, das der Paranuss ausgenommen, in der Zusammensetzung nicht sehr erheblich von einander und der des Conglutins abweichen, dürfte es angemessen erscheinen, sie sämmtlich als Conglutin zu bezeichnen. Die Zusammensetzung der untersuchten Eiweisskörper ist folgende:

Mittels Kaliwasser dargestellt			Mittels Kochsalzwasser dargestellt			
Erdnuss	Sonnenbl.	Sesam	Erdnuss	Sonnenbl.	Sesam	Cocosnuss
C = 51,52	51,88	52,08	51,40	51,51	51,19	50,88
H = 6,71	6,66	6,81	6,64	6,76	7,15	6,82
N = 18,13	17,99	17,86	18,10	18,21	18,38	17,87
S = 0,55	0,71	1,19	0,58	0,61	1,40	1,03
O = 23,19	22,76	22,06	23,28	22,91	21,88	23,40

(Pflüger's Arch. **21.** 81—104. 7. Febr. Königsberg.)

C. v. Nägeli und O. Loew. Ueber die *Fettbildung bei den niederen Pilzen.* In der Thierphysiologie besteht noch Streit darüber, ob die Fette aus Albuminaten oder Kohlehydraten entstehen. In der Pflanzenphysiologie ist diese Frage noch kaum erörtert worden. Wir sehen zwar, dass Fette und Kohlehydrate einander oft vertreten, dass die einen Gewächse Fett anhäufen, wo verwandte Arten, Gattungen oder Ordnungen Stärkemehl aufspeichern, ferner das Stärkemehl in einem Gewebe schwindet, worauf Fett an dessen Stelle tritt, oder auch umgekehrt. So sind die Rapssamen, aus denen im reifen Zustande Oel gepresst wird, vor vollständiger Reife mit Stärkekörnern erfüllt. Doch geben uns solche Beobachtungen noch nicht die unbestreitbare Gewissheit, dass wirklich die Substanz der einen Verbindung in die andere Verbindung umgewandelt wird. Es wäre ja beispielsweise möglich, wenn auch nicht wahrscheinlich, dass Stärkemehl als Zucker gelöst und fortgeführt,

und dass dafür die fettbildenden Baumaterialien aus anderen Geweben herbeigeführt würde Zur Entscheidung dieser für die Physiologie so wichtigen Frage nach der Entstehung d Fettes in den Pflanzen eignen sich offenbar einzellige und wenigzellige Pflanzen bess als die höher organisirten, und besonders erweisen sich die niederen Pilze als günsti Objecte für solche Untersuchungen, weil bei ihnen der Ernährungschemismus viel einfach verläuft, als bei den morphologisch gleich gebauten niederen Algen.

Bei den niederen Pilzen lässt sich nun die Entstehung der Fette mit Leichtigkeit u vollkommener Sicherheit einerseits aus Albuminaten und anderen stickstoffhaltigen Kohle stoffverbindungen, andererseits aus Kohlehydraten und anderen stickstofffreien Kohlensto verbindungen darthun. Inbetreff der stickstoffhaltigen Verbindungen lässt sich der Bewe dass sie zur Fettbildung dienen, in doppelter Weise führen, indem entweder gezeigt wi dass Albuminate in einer Zelle zersetzt werden und das Material für die Fettbildung liefer oder indem nachgewiesen wird, dass eine Zelle nur stickstoffhaltige Nährstoffe aufnim und darans Fett erzeugt.

Es ist eine allgemeine Erscheinung, dass in Pilzzellen, die in der Jugend blos pla matischen, aus Albuminaten bestehenden Inhalt besitzen, späterhin mehr oder weniger F auftritt. Dies ist auch dann der Fall, wenn dieselben in reinem Wasser sich befinden u somit keine fettbildenden Stoffe aufnehmen können. Man beobachtet in diesen Fällen auc dass das Plasma mit dem Erscheinen des Fettes sich vermindert. Dass letzteres hier nic von stickstofffreien Kohlenstoffverbindungen abgeleitet werden kann, ergiebt sich aus de Umstande, dass solche nur in sehr geringen Mengen im Zelleninhalte vorkommen, u dass die aus Cellulose bestehende Membran während der Fettbildung an Substanz deutlich zunimmt. Eine solche Beobachtung ist unmittelbar entscheidend, wenn es si um einzellige Pilze handelt, welche nur mit dem umgebenden Wasser in diosmotisch Austausche stehen. Aber auch bei den mehrzelligen lässt sich der Einwurf, es könnt die fettbildenden Zellen Stoffe aus anderen Theilen des Fadens erhalten haben, mit d Thatsache widerlegen, dass alle Zellen sich gleich verhalten, dass jede einzelne und son auch die Gesammtheit der mit einander in Verbindung stehenden Zellen an Albuminat ärmer, dagegen an Fett und Cellulose reicher wird. Für diese Beobachtungen sind d Schimmelpilze am brauchbarsten, weil sie viel Fett erzeugen. Aus den Versuchsprotocoll sei hier als Beispiel angeführt, dass Schimmelpilze, welche eine Zusammensetzung v 42,7 Albumin, 18,5 Fett und 38,8 Cellulose hatten, nachdem sie 4 Wochen in 1 p. Phosphorsäurelösung gelegen, eine Zusammensetzung zeigten von 16,5 Albumin, 50,5 F und 33,0 Cellulose.

Dass Albuminate und andere stickstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen Material z Fettbildung abgeben können, lässt sich aber viel anschaulicher auf dem anderen Wege da thun, indem man nämlich diese Substanzen ausschliesslich zur Ernährung benutzt. D Spaltpilze gedeihen sehr gut in einer Lösung von Eiweiss oder besser von Peptonen a Eiweiss und den nothwendigen Mineralstoffen (enthaltend Phosphor, Kalium, Magnesiu Calcium), die Schimmelpilze wachsen darin mit Ausschluss der Spaltpilze, wenn die Lösu etwas freie Phosphorsäure enthält. Wenn bloss eine Spur von Sporen oder Pilzen z Aussaat werwendet wird, so erhält man eine mehr als millionenfache Vermehrung d Pilze und ihrer Bestandtheile, also auch von Fett und Cellulose. Das Eiweiss kann n ähnlichem Erfolge durch eine andere Stickstoffverbindung von einfacherer Zusammensetzu und neutraler Reaction (z. B. durch Asparagin, Leucin) ersetzt werden. Da bei dies Versuchen alle organischen Substanzen der Ernte bis auf die unendlich geringe Menge d Aussaat aus den Nährstoffen gebildet wurden, so ist auch alles Fett aus den Bestandtheil des Eiweisses, oder des Leucins oder Asparagins entstanden.

Ganz die gleiche Schlussfolgerung gilt aber auch für eine Reihe von stickstofffrei Verbindungen, welche in anderen Versuchen zugleich mit Ammoniak oder Salpetersäu als Nährstoffe der Schimmelpilze angewendet wurden. Zucker mit Ammoniak, ebenso wei saures Ammoniak war für sich allein zur Ernährung genügend, wenn die Aschenbestan theile zugegen waren. Statt Zucker konnte Mannit, Glycerin oder eine andere neutra ternäre Kohlenstoffverbindung, statt Weinsäure Essigsäure, oder eine andere organisch Säure benutzt werden. In den meisten Fällen liess sich ferner das Ammoniak als Stick stoffquelle durch Salpetersäure ersetzen. Bei geringer anfänglicher Aussaat erfolgte auc bei diesen Versuchen eine millionenfache Vermehrung der Vegetation.

Die angeführten Thatsachen beweisen unzweifelhaft, dass die Pilzzellen das Materi für die Fettbildung aus den verschiedensten stickstoffhaltigen und stickstofflosen Ve bindungen entnehmen können. Sie geben uns aber selbstverständlich keinen Aufschlu über den nächsten Ursprung des Fettes, da die Stoffumwandlungen in der Zelle uns ve borgen bleiben, und wir daher nicht wissen können, ob und welche chemische Zwische stufen zwischen dem aufgenommenen Nährstoff und dem Endproduct besteht. Es wär einerseits möglich, aber nicht im geringsten wahrscheinlich, dass unmittelbar aus de Bestandtheilen jeder der verschiedenen Nährverbindungen die Synthese des Fettes vo sich ginge.

Es ist andererseits möglich, dass die Fettbildung immer der nämliche Vorgang ist u. aus der gleichen chemischen Verbindung erfolgt. Man könnte beispielsweise vermuthen, der Zucker sei dieser Fettbildner, und dafür anführen, dass jedenfalls aus allen Nährstoffen Glykose gebildet wird, da sie in allen Pilzzellen als Material für die Membranbildung vorhanden sein muss, und wie die Analysen ergeben, thatsächlich immer in geringen Mengen vorhanden ist. In diesem Falle würde bei ausschliesslicher Ernährung durch Eiweiss der Zucker für die Fettbildung aus diesem abspalten.

Man könnte aber auch, und vielleicht mit grösserem Rechte, annehmen, die Eiweissbildung müsse der Fettbildung vorangehen. In diesem Falle würde auch bei Ernährung mit Ammoniak und Zucker das Fett nicht aus dem Zucker, sondern aus dem daraus erzeugten Eiweiss entstehen. Es drängt sich überhaupt auch bei verschiedenen anderen pflanzenphysiologischen Vorgängen die Vorstellung auf, es möchte das complicirte Eiweissmolekül gleichsam das kleine chemische Laboratorium sein, welches manche Stoffumwandlungen zu Stande bringt — eine Vorstellung, die zwar das Räthsel nicht lösen würde, aber bei dem Versuche einer Lösung doch berücksichtigt werden müsste.

Mit Zucker und Eiweiss sind natürlich die Verbindungen nicht erschöpft, aus denen die Fettbildung abgeleitet werden kann. Möglicherweise geht dem Fette die Entstehung einer Verbindung voraus, die überhaupt noch unbekannt, oder als Bestandtheil der lebenden Organismen noch nicht nachgewiesen ist. Zur Entscheidung der Frage wurde auf experimentellem Wege zu constatiren versucht, ob die Ernährung mit der einen oder anderen Verbindung die Fettbildung begünstige oder beeinträchtige. Wenn beispielsweise der Zucker den Ausgangspunkt für die Fettbildung darstellte, so konnte erwartet werden, dass dieselbe bei zuckerreicher Nahrung reichlicher einträte. Wäre dagegen das Eiweiss der Fettbildner, so sollte Ernährung mit viel Eiweiss ein besseres Resultat geben als Ernährung mit wenig Eiweiss und viel Zucker.

Die Versuche haben diese Erwartung nicht erfüllt. Die chemische Beschaffenheit der Nährlösung schien für die Fettbildung in den Pilzen fast ganz bedeutungslos zu sein, indem einerseits aus ganz ungleichen Nährstoffen gleiche Mengen von Fett, andererseits aus gleichen Nährstoffen unter übrigens ungleichen Verhältnissen ungleiche Mengen davon erzeugt wurden. Den Tabellen', welche die Versuchsergebnisse enthalten, seien als Beleg hierfür die folgenden Zahlen entlehnt. Es ergab die Ernährung mit 1 p. c. bernsteins. Ammon 11,11 p. c. Fettsäuren nach 48 Tagen, und die Ernährung mit 1 p. c. Albumin nach 52 Tagen 11,25 p. c. Fett; die Ernte betrug im ersten Falle 0,534 g und im zweiten 0,861 g. Schlagender noch sind die folgenden Zahlen: Die Ernährung mit weinsaurem Ammoniak und Weinsäure ergab ein Erntegewicht von 0,540 g mit 8,08 p. c. Fett; die Ernährung mit gelöstem Albumin 0,531 g Ernte und 8,79 p. c. Fett; die Ernährung mit ungelöstem Eiweiss 0,200 g Ernte und 0,53 p. c. Fett.

Vergleicht man alle Thatsachen, so kommt man zur Ueberzeugung, dass physiologische Momente bei der Fettbildung die Hauptrolle spielen und die ungleiche Wirkung der Nährstoffe, wenn dieselben, was nicht unwahrscheinlich, vorhanden sind, verwischen. Eine grosse Reihe von passend angestellten Versuchen müsste darüber Aufschluss geben. Solche Versuche sind aber deswegen meistens resultatlos, weil die Vegetationsverhältnisse, welche auf die Erzeugung der Fette so grossen Einfluss üben, nicht mit Sicherheit ganz gleichartig hergestellt werden können. So erhält man beispielsweise in zwei vollkommen gleich zusammengesetzten, neben einander befindlichen Nährlösungen, auf welche in gleicher Weise Schimmelsporen ausgesäet wurden, selten ganz gleiche Vegetationen, indem das Verhältniss der untergetauchten zu den schwimmenden Schimmelrasen verschieden ausfällt, und dieser Umstand allein bedingt einen ungleichen Procentgehalt an Fett. Es ist dem Vf. deswegen überhaupt wahrscheinlich, dass der Einfluss der chemischen Beschaffenheit der Nährstoffe auf die Fettbildung und namentlich die Frage, welche Verbindung physiologisch derselben unmittelbar vorhergehe, nicht bei den Pilzen, die wegen ihres so energischen Chemismus fast aus jeder organischen Verbindung, wenn auch auf einem Umwege, das Material für diesen Process gewinnen können, noch überhaupt im Pflanzenreiche, sondern vielmehr im Thierreiche festzustellen ist. Sollte es sich ergeben, dass bei höheren Thieren das Fett zunächst immer aus dem Eiweiss entsteht, so wäre dieser Vorgang auch für die niederen Thiergruppen und für das Pflanzenreich sehr wahrscheinlich.

Was die physiologischen Momente der Fettbildung betrifft, so möchte Vf. bemerken, dass dieselbe bei den niederen Pilzen gerade so wie bei den übrigen Pflanzen höchst wahrscheinlich blos innerhalb der Zellen durch den gewöhnlichen Vegetationsprocess und nicht durch Gährung vor sich geht. Die niederen Glieder der Fettsäurenreihe bis hinauf zur Capronsäure befinden sich zwar unter den Fäulnissproducten, nicht aber die höheren Fettsäuren und die Fette.

Betreffend das physiologische Verhältniss des Fettbildungsprocesses zu der Gesammternährung lassen sich zur Zeit zwei Regeln aufstellen: 1. dass verhältnissmässig um so mehr Fett gebildet wird, je lebhafter das Wachsthum vor sich geht, dass also bei nfacher Gesammtzunahme der Trockensubstanz in gleicher Zeit und unter übrigens gleichen Um-

ständen die Vermehrung der Fettmenge mehr als den nfachen Betrag zeigt; 2. dass unt gleichen Umständen um so mehr Fett gebildet wird, je lebhafter die Respiration (Oxyd tion durch freien Sauerstoff) vor sich geht. Es bedarf kaum der Erwähnung, dass dies aller Strenge nur für jede einzelne Pilzform gilt, und dass bei der Vergleichung versch dener Formen ein neuer Factor, die specifische Neigung zur Fettbildung, hinzukommt.

Was die Beziehung der Fettbildung zur Respiration betrifft, so tritt uns dieselbe Allgemeinen bei einem Ueberblicke über die niederen Pilze sehr deutlich entgegen. I Schimmelpilze wachsen blos bei Zutritt von freiem Sauerstoffe und sind fettreich. I Bierhefe entwickelt sich bei sehr mangelhaftem Sauerstoffgenusse und ist fettarm; Gleiche gilt für die Spaltpilze. Die an der Oberfläche der Nährflüssigkeit lebenden Schi melpilze sind fettreicher als ihre eigenen untergetauchten Sprossformen. Zur Bildung Sporen, welche viel Fett enthalten, ist freier Luftzutritt nothwendig. Die Sprosspilze bring wie bekannt, nur dann Sporen hervor, wenn sie auf einem Substrate ausgebreitet, h trocken liegen; selten fand Vf. sporentragende Sprosspilze, wenn dieselben als Häute den (gegohrenen) Nährflüssigkeiten schwammen, wobei die obere (cuticularisirte) Se trocken ist. Die Spaltpilze erzeugen, wie es scheint, ihre Sprosse ebenfalls nie innerh einer Flüssigkeit, sondern nur in den oberflächlichen Decken, und zwar beobachtete V einige Male ganz bestimmt, dass in einer mehrschichtigen Decke blos die Stäbchen u Fäden der obersten (unmittelbar an Luft grenzenden) Schicht sporentragend waren. Flüssigkeiten lebende Schimmelpilze bilden nur an den in die Luft sich erhebenden Hyp fettreiche Dauersporen.

Warum die Pilze zur Erzeugung von Fett gerade Sauerstoff bedürfen, bleibt vor noch eine offene Frage. Es giebt noch andere Beispiele, wo die Umwandlung von sau stoffreicheren in sauerstoffärmere Verbindungen in der organischen Welt nur unter Einwirkung von Oxydation vor sich geht. So entsteht beim Cuticularisirungs- oder V korkungsprocesse der Wachsüberzug an der Oberfläche der Pflanzengewebe aus Cellul (Zucker) nur bei Luftzutritt. So ist ferner der freie Sauerstoff für die Ernährung der n deren Pilze gerade bei sauerstoffreichen Nährstoffen unentbehrlich.

Man kann die Nährstoffe, die zu den Versuchen gedient haben, nach dem Grade Fettbildung, den sie gestatten, in eine Reihe bringen, welche zugleich eine Scala für i Ernährungsfähigkeit darstellt. Es werden dabei möglichst gleiche Umstände vorausgese wozu auch die Ausschliessung der Gährthätigkeit gehört. Indem man von den ungünstigs zu den günstigsten Nährverbindungen fortschreitet, wird folgende Stufenreihe erhalt 1. essigsaures Ammoniak; 2. weinsaures Ammoniak, bernsteinsaures Ammoniak, Asparag 3. Leucin; 4. Eiweiss (Pepton); 5. weinsaures Ammoniak und Zucker; 6. Leucin u. Zuck 7. Eiweiss (Pepton) und Zucker. Was Eiweiss und Pepton betrifft, so ist zu bemerk dass letzteres allerdings besser, d. h. rascher ernährt, dass aber Eiweiss in löslicher F demselben wenig nachsteht, wenn der Pilz kräftig peptonisirt, und dass nur das ungel Eiweiss sich entschieden ungünstig erweist, weil die Lösung durch die Fermente des Pi und die Vertheilung in der Nährflüssigkeit allzu langsam erfolgt. (Sitzungsber. d. k. ba Acad. d. Wiss.; Naturf. **13**. 63—66. Febr.)

A. Perrey, Ueber den *Kaligehalt im Thone der Ackererden*. Vf. hat dreissig Bod arten aus verschiedenen Gegenden Frankreichs untersucht, indem er den Thon von S und Humus trennte und in ersterem das Kali bestimmte. Er fand Schwankungen zwisc 1,8 und 7,3 p. c. (C. r. **90**. 95—96. [12.*] Januar.)

V. Th. Magerstein, *Ueber den Werth stickstoffhaltiger Nährstoffe für die Entwickl von Pflanzen*. Vf. liefert einen experimentellen Beitrag zu der viel ventilirten Frage ü den relativen Werth des Düngers mit verschiedenen N-Verbindungen. Zu den Cult versuchen wurde Erbse angewendet und bei sonst vollkommen gleichen Bedingungen einem Falle keinerlei N-haltige Nahrung zugeführt, in den weiteren Einzelfällen Ammoniu sulfat, bezw. Kaliumnitrat und endlich Harnstoff. Die bei weitem besten Resultate liefe in jeder Hinsicht der Harnstoff, diesem folgte das Nitrat, sodann das Ammoniumsalz, w rend die Pflanzen, die auf den atmosphärischen Stickstoff beschränkt waren, gegen übrigen weit zurückgeblieben sind. (Listy chem. **4**. 74—76. December.)

F. Marchand, Ueber das *Methämoglobin*. Wenn man Blut mit chlorsaurem Kali Natron versetzt, so tritt nach Vf. allmälig ein Absorptionsstreifen auf, welcher dem Hämatins sehr nahe, jedoch mehr nach dem Grün des Spectrums liegt. Derselbe Strei entsteht auch und zwar sehr viel schneller, durch andere oxydirende Mittel, wie üb mangansaures Kali, salpetersaures Silber, Jod, Ueberosmiumsäure. Dieser Streifen geh dem Methämoglobin an. Dasselbe entsteht aus dem Hämoglobin durch gelinde Oxydat und lässt sich durch reducirende Mittel, wie Schwefel-Ammonium, wieder in Hämogl überführen. Vf. erhielt es nicht nur in saurer, sondern auch in alkalischer Lösung. B Erhitzen, sowie bei der Einwirkung stärkerer Säuren und Alkalien geht es in Häma über. (Virchow's Arch. **77**. 489; Med. C.-Bl. **18**. 154.)

M. Giunti, Analyse von *Fledermausexcrementen*. Es wurde unter andern Kupfer da gefunden. (Gazz. Chim. Ital. **9**. 546—55. Dec. [Oct.] 1879. Portici.)

W. Kochs, Ueber eine Methode zur *Bestimmung der Topographie des Chemismus im Thierkörper*. In zwei Versuchen bestätigte Vf. zunächst die Angaben von Bunge und Schmiedeberg über die Bildung von Hippursäure beim Durchleiten von mit benzoësaurem Natron und Glycocoll versetztem Blute durch die Nieren. Weiterhin fand Vf., dass sich kleine Mengen Hippursäure auch bilden, wenn man das Blut mit den feinzerhackten Nieren mehrere Stunden bei 35 bis 40° digerirt. Das anfangs dabei befolgte Durchsaugen von Luft durch die Mischung erwies sich in späteren Versuchen als entbehrlich. Es fragte sich nun, in wie weit diese Synthese an das Leben der Zellen geknüpft ist. Die Nieren wurden vor dem Versuch 2 Stunden lang einer Kälte von 20° C. ausgesetzt, so dass sie steinhart gefroren. Mittels der wiederaufgethauten und dann zerkleinerten Niere war eine Synthese nicht mehr zu bewirken. Beim Digeriren von Blut mit Benzoësäure und Glycocoll allein ohne Nieren, bildete sich keine Hippursäure. Versuche, mittels der Leber diese Synthese zu bewirken, fielen negativ aus. Weiterhin theilt Vf. Versuche über die Synthese von Aetherschwefelsäure mittels überlebender Organe mit. Beim Digeriren von Leber, Niere und Pancreas vom Kalb mit Phenol und schwefelsaurem Natron bildete sich in einer Reihe von Versuchen Phenolschwefelsäure, dagegen nicht mehr, wenn die Organe vorher gekocht waren, oder in Alkohol gelegen hatten. Ebenso gelang die Synthese mit der Leber von Hunden. Einige Versuche mit Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon und Organen vom Kalb hatten gleichfalls positiven Erfolg: es bildeten sich die entsprechenden Aetherschwefelsäuren. Selbstverständlich sind bei allen diesen Versuchen die Mengen der gebildeten Substanzen sehr gering. (Pflüger's Arch. **20**. 64—80. Juni 1879. Med. C.-Bl. **18**. 167—68. 28. Februar.)

S. L. Schenk, Ueber den *Einfluss des Lichtes auf die Entwickelung und den Stoffwechsel der Thiere*. Die Versuche wurden sowohl an lebenden (theils unversehrten, theils geblendeten) Thieren, als auch an vom Körper getrennten Geweben ausgeführt und der Einfluss des Lichtes durch die Kohlensäureentwickelung gemessen. Die Thatsachen, welche sich mit völliger Bestimmtheit ergaben, sind folgende:

Das Licht regt den Stoffwechsel mächtig an; es vermehrt die Ausscheidung der Kohlensäure und die Aufnahme des Sauerstoffes. Die Bethätigung des Athmens durch das Licht ist bei Amphibien, Vögeln, Säugethieren und bei Insecten dargethan. Die Einwirkung des Lichtes die den Stoffwechsel anregt, wird nicht blos durch die Augen, sondern auch durch die Haut vermittelt. Sie findet auch bei augenlosen Fröschen, Vögeln und Säugethieren statt. Werden nur die Augen oder nur die Haut durch das Licht gereizt, dann ist die Vermehrung der Kohlensäure geringer, als wenn das ganze Thier vom Licht gereizt wird. Bei Säugethieren und Fröschen ist die Lichtwirkung durchs Auge allein etwa ebenso gross wie die durch die Haut allein vermittelte. Beide einzeln genommen und die beiden Einzelwirkungen summirt sind kleiner als die gleichzeitige Gesammtwirkung durch Haut und Augen bei demselben unversehrten Thiere. Die Gewebeathmung, soweit sie durch die Abgabe von Kohlensäure gemessen wird, wird durch das Licht nicht weniger angeregt als die Athmung des ganzen Thieres. Dies ist für die Muskeln von Fröschen und Säugethieren, für das Hirn und Rückenmark verschiedener Säugethiere dargethan.

Mit der chemischen Wirksamkeit des Lichtes wächst die Ausscheidung der Kohlensäure bei Warm- und Kaltblütern, mögen sie blind oder sehend sein. Blauviolettes Licht und rothes vermehren bei Vögeln und Säugethieren die Menge der ausgeschiedenen Kohlensäure, blauviolettes ungefähr ebenso stark wie weisses, rothes viel weniger stark. Bei Fröschen ist blauviolettes Licht verhältnissmässig ebenso wirksam, rothes dagegen wirkungslos. Auch bei blinden Säugethieren wird die Ausscheidung der Kohlensäure durch blauviolettes und durch rothes Licht gesteigert, durch beide aber weniger als bei sehenden; die Wirkung des blauvioletten Lichtes ist indessen bei den blinden Thieren verhältnissmässig mehr herabgesetzt als die des rothen. Hiernach lässt sich nicht annehmen, dass die chemischen Strahlen mit Bezug auf die Kohlensäurebildung durch die Haut mächtiger wirken als durch das Auge.

Wenn aber das Licht die Gewebeathmung anregt, wenn diese Wirkung sowohl durch die Haut wie durchs Auge vermittelt wird, wenn sie mit der chemischen Lichtstärke wächst, wenn die chemischen Strahlen (blauviolettes Licht) sie mächtiger bethätigen als die Wärmestrahlen (rothes Licht) in dem Grade, dass rothes Licht bei Fröschen sogar unwirksam ist, dann wird man zum Schluss gedrängt, dass hier eine chemische Wirkung des Lichtes im Spiel ist. (Unters. zur Naturlehre des Menschen und der Thiere. **12**. 266.)

Stolnikow, *Die Schwankungen des Harnstoffgehaltes des Harns in Folge von Reizung der Leber durch den elektrischen Strom*. Vf. hat gefunden 1. dass Elektrisirung der Leber (bei Menschen percutan, bei Hunden direct) die Harnstoffausscheidung bedeutend steigerte, z. B. bei einem Hunde von 30 auf 58 g in einem Tage; 2. dass, wenn zu frisch einem lebenden Hunde entnommener und zerkleinerter Lebersubstanz defibrinirtes frisches Blut gesetzt und 1 Stunde lang der Inductionsstrom durchgeleitet wurde, sich sehr viel Harnstoff in dem Gemenge fand, während sich ohne dies fast gar kein Harnstoff und wenn das

Gemenge 12 Stunden digerirt worden war (ohne Elektrisirung) nur Spuren davon fand (Petersb. med. Wochenschr. 1879; Med. C.-Bl. **18.** 176. 28. Februar.)

A. Adamkiewicz, Das *Schicksal des Ammoniaks im gesunden* und die *Quelle d Zuckers und das Verhalten des Ammoniaks im diabetischen Menschen.* 1. Versuche m Salmiak an Gesunden ergaben Folgendes: Das Ammoniak entschwand zum grössten Thei im Körper, wurde also höchst wahrscheinlich als Harnstoff ausgeschieden; die Gesamm stickstoffausscheidung stieg indessen nicht nur um den dem eingeführten Salmiak entspr chenden Werth, sondern es zeigte sich noch ein Plus, der Salmiak steigert also den E weisszerfall; Eiweisszerfall und Ammoniakausscheidung gingen einander nicht parall

2. Die Frage, ob der Diabetiker auch aus Eiweiss Zucker bildet, hat v. Mering b antwortet. Neue Versuche, vom Vf. angestellt, bestätigen dies.

3. Auch der Diabetiker scheidet wie der Gesunde das Ammoniak, wie die Versuc des Vf's. ergaben, nur zum kleinsten Theile als solches wieder aus. Dagegen fehlt Vermehrung der Stickstoffausscheidung durch den Harn, und zugleich findet eine Abnahı der Zuckerausscheidung statt. (Virchow's Arch. **76**; Med. C.-Bl. **18.** 137—39. 21. Febr.)

E. Drechsel, Zur Frage nach der *Entstehung von Hypoxanthin im Thierkörper.* V erörtert die Frage, ob das Hypoxanthin in den Eiweisskörpern bereits präformirt enthalt sei, oder sich erst bei der beginnenden Fäulniss oder Einwirkung verdünnter Säuren bil und kommt zu dem Schlusse, dass die für letztere Ansicht von verschiedenen Autor geltend gemachten Gründe noch unzureichend sind. (Ber. Chem. Ges. **13.** 240—42. [1.] Febr. Leipzig.)

O. Hesse, Beitrag zur *Kenntniss der Chinarinden.* Unter Bezugnahme auf früh Untersuchungen (**76.** 567 u. **77.** 292) beschreibt Vf. die Untersuchung einer Rinde, welc (nach dem Ausspruche von Holmes) im Aeusseren einer Cuscorinde gleicht, welche J. Howard vor längerer Zeit der Pharmaceutical Society of Great-Britain geschenkt hat u welche sich in deren Museum in London befindet. Diese Rinde stammt nach Holm ebenfalls von C. Pelletierana. Nach des Vf's. Dafürhalten stimmt diese Rinde im Ae seren nicht ganz mit der von ihm früher untersuchten Cuscochina überein; die Farbe d ersteren Rinde ist anscheinend etwas lebhafter als bei seiner Chinarinde. Dagegen besi sie die gleiche Structur und zeigt auch das gleiche Verhalten in der Wärme und zu S petersäure. Der Alkaloidgehalt ist aber nicht nur quantitativ ein anderer, sondern au zum Theil wenigstens, qualitativ. Es ergab nämlich die Analyse dieser Rinde für diese 0,21 p. c. Aricin, 0,35 Cusconidin und 0,78 *Cuscamin* und *Cuscamidin.* Mithin fehlte d Cusconin, während zwei neue Alkaloide angetroffen wurden. Beide Alkaloide wurden a dem Alkaloidgemische nach Beseitigung des Aricins mittels Essigsäure durch Salpete abgeschieden, so zwar, dass zu der verdünnten essigsauren Lösung der Alkaloide se wenig Salpetersäure hinzugebracht wurde. Nach kurzer Zeit schieden sich die salpete Salze dieser neuen Alkaloide ab und zwar das Cuscaminnitrat krystallinisch, das and amorph. Erwärmung der Lösung muss vermieden werden, da sich das Cuscamin mit S petersäure leicht zersetzt. Nach 24 Stunden wird der Niederschlag gesammelt, mit kalt Wasser ausgewaschen, mit überschüssiger verdünnter Natronlauge zersetzt und das ab schiedene Alkaloidgemenge in Aether aufgenommen. Beim freiwilligen Verdunsten d Aethers bleibt eine röthlichgelbe, deutlich krystallinische Masse zurück. Dieser Rücksta wird mit etwas Wasser und Oxalsäure in der Wärme behandelt; nach dem Erkalten wi die gelbrothe Lösung beseitigt, welche vorzugsweise das Cuscamidin enthält, das Abg schiedene, das im Wesentlichen aus oxalsaurem Cuscamin besteht, dagegen nochmals m wenig Wasser gekocht, um die letzten Reste von Cuscamidinoxalat nach Möglichkeit beseitigen. Hierauf wird das nach dem Erkalten gesammelte Cuscaminsalz mit Natro lauge zersetzt und das Alkaloid an Aether übergeführt, welcher es bei seinem Verdunst als eine röthlichgelbe krystallinische Masse zurücklässt. Löst man diesen Rückstand wenig kochendem Alkohol, so krystallisirt alsdann bei dessen Erkalten das Cuscam welches durch einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol schon vollkommen re erhalten wird.

Das *Cuscamin* krystallisirt in farblosen platten Prismen, welche an den Enden sch abgestumpft sind und sich in Aether, Chloroform und heissem Alkohol leicht, mässig kaltem Alkohol lösen. Die alkoholische Lösung des Alkaloids reagirt nicht sofort a rothes Lackmuspapier; lässt man aber das mit dieser Lösung durchtränkte Papier trockne so nimmt es eine deutlich erkennbare blaue Färbung an. Es löst sich in reiner co Schwefelsäure mit gelber Farbe, welche beim Erwärmen in Braun übergeht. Molybdä säurehaltige Schwefelsäure färbt sich mit dem Alkaloid blaugrün, welche Farbe beim E wärmen in Braun, nach dem Erkalten in Braunviolet übergeht. Die Krystalle der Substa färben sich ferner mit conc. Salpetersäure gelb und lösen sich allmälig mit gelber Far auf. Diese Lösung bleibt auch beim längeren Stehen gelb gefärbt, während sie bei A wendung von Aricin braun wird. Das Cuscamin schmilzt bei 218°C. (uncorr.) und fär sich bei dieser Temperatur braun. Seine Auflösung in Essigsäure giebt auf Zusatz v Ammoniak oder Natronlauge im Ueberschusse weisse flockige Niederschläge. Es zeigt

saurer Lösung weder Fluorescenz, noch giebt es in dieser wie in neutraler Lösung mit Eisenchlorid Färbung. Das freie Alkaloid schmeckt schwach beissend, in seiner Verbindung mit Säuren aber anfänglich schwach zusammenziehend, später schwach bitter. Mit den Säuren bildet es zwar Salze, doch scheint ihm die Fähigkeit abzugehen, die Säuren vollständig zu neutralisiren. Einige dieser Salze unterscheiden sich wesentlich von den entsprechenden Aricinsalzen. Vf. beschreibt mehrere derselben.

Das *Cuscamidin*, welches aus der oben erwähnten verdünnten essigsauren Lösung durch Salpetersäure gefällt wird, gleicht in seinen Eigenschaften sehr dem Cusconidin. Der einzige Unterschied von Bedeutung zwischen beiden Alkaloiden würde in der Fällbarkeit derselben durch Salpetersäure bestehen, indem das Cuscamidin schon in sehr verdünnter Lösung gefällt wird, das Cusconidin dagegen erst in concentrirter Lösung. Da übrigens das Cusconidin wie das Cuscamidin nicht in ganz reiner Form vorlag, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass deren bezügliches differente Verhalten durch Nebenumstände bedingt ist. So lange aber dieser Beweis nicht beigebracht ist, empfiehlt es sich, beide Substanzen den Namen nach zu unterscheiden. Einige Beobachtungen sprechen dafür, dass das Cuscamidin ein Umwandlungsproduct des Cuscamins ist. Andererseits glaubt Vf., dass das Cusconidin die amorphe Modification des Cusconins ist.

Ueberblicken wir nun die Resultate, welche bei der Untersuchung der obengenannten Cuscorinden erhalten wurden, so sind dieselben nicht der Art, um die Behauptung aufzustellen, dass diese Rinden von verschiedenen Cinchonaspecies gewonnen werden; denn wir treffen derartige Differenzen in der Qualität und Quantität der Alkaloide bei den bekannteren Species, z. B. bei der C. officinalis, nicht selten an. Es steht also der Annahme, dass die obigen Cuscorinden sämmtlich von der C. Pelletierana abstammen, von jetzt ab nichts mehr im Wege.

Bemerkenswerth ist, dass die Cinchona kein Chinin, Cinchonin, Chinamin, Paricin und dergl. producirt, wie wir in der Rinde von C. Calisaya, C. Peruviana, C. Pitayensis, C. officinalis, C. lancifolia, C. succirubra und ähnlichen Cinchonen finden, so dass diese Erscheinung zu der Meinung drängt, dass in der C. Pelletierana eine ganz absonderliche Cinchonaspecies vorliege. Verf. ist weit davon entfernt, behaupten zu wollen, dass diese Pflanzenspecies überhaupt nicht zu den Cinchonen gehöre. Dagegen hat er die feste Ueberzeugung, dass zur botanischen Classification nicht allein die botanischen Merkmale der betreffenden Pflanzenspecies herangezogen werden sollen, sondern auch deren chemische Eigenthümlichkeiten. Gerade der letztere Punkt ist auf dem Gebiete der Chinologie noch zu wenig beachtet und dadurch ein Chaos geschaffen worden, das fast unentwirrbar zu sein scheint. Verf. betrachtet es für sehr wahrscheinlich, dass ganze Sippen von den Cinchonen abgetheilt werden müssen, von denen etwa die eine Sippe in chemischer und botanischer Beziehung ein abgeschlossenes eigenthümliches Ganzes bildet, während die andere Sippe zu den Ladenbergien hinneigt, die dritte Sippe wieder zu einer anderen Pflanzenfamilie. Howard führt eine ganze Gruppe von Cinchonen auf, die mehr oder weniger zu der C. Pelletierana hinneigen. Dieselben sind aber im Grossen und Ganzen so gut wie unbekannt, namentlich in Bezug der Alkaloide, die sie in ihren Rinden enthalten. Man wird behaupten können, dass die bezügliche chemische Untersuchung nicht allein mehr Klärung in die betreffende Classification bringen wird, sondern auch zur Entdeckung neuer organischer Substanzen führen. (Lieb. Ann. **200**. 302—9. 31. Jan.)

H. Hager, *Cortex Aspidospermatis; Quebracho- oder Schildsamenbaumrinde; Quebrachoholz; Quebrachogummi.* Pharmakognostische Beschreibung mit mikroskopischen Abbildungen. (Pharm. C.-H. [N. F.] 1. 69—72. 26. Febr.)

Eugen Dieterich, *Die Herstellung von cantharidinsaurem Kali bez. Cantharidin auf dialytischem Wege.* Man lässt 1000 g gröblich gepulverte Canthariden unter Zusatz von 50 g Kalihydrat mit 6000 g Wasser fünf Stunden digeriren, dann fünfzehn Minuten schwach kochen, erkalten, coliren und den Rückstand auspressen, um ihn nochmals in der angegebenen Weise unter Zusatz von nur 20 g Kalihydrat zu behandeln. Die decantirte Colatur wird filtrirt und das Filtrat auf 3 Dialysatoren von 60 cm Durchmesser, die in entsprechend grossen flachen, emaillirten Eisenblechschalen hängen, gebracht und unter Ersatz des verdunstenden Wassers fünf bis sechs Tage digerirt. Hierdurch werden die fettsauren Alkalien abgeschieden, welche sich wie Colloïde verhalten. Die dialysirte, bräunlich gefärbte Flüssigkeit wird nun mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, mit entsprechender Menge gewaschenen Holzkohlenpulvers gemengt und in einer Porzellanschale zur Trockne eingedampft. Der krümliche Rückstand enthält neben freier Schwefelsäure Kalisulfat und Cantharidat. Um erstere zu binden, lässt man beim Zerreiben der schwarzen, trocknen, aber sehr hygroskopischen Masse etwas kohlensauren Baryt untermengen und das Ganze mit Essigäther auskochen. Der Essigäther wird schliesslich abdestillirt, wobei das Cantharidin als Rückstand bleibt. Es stellt so nach Abwaschen mit Weingeist gelblich gefärbte Krystalle dar, die durch einmaliges Umkrystallisiren im Essigäther blendend weiss werden. Die Ausbeute beträgt, bei Verwendung schöner Canthariden, nicht unter 2,80 g,

während man auf dem bisher gebräuchlichen Weg der Cantharidinherstellung, Auszie[h]
mit Aether und Entfetten durch Schwefelkohlenstoff, bei gleichen Mengen höchstens 2.
erzielt. (Pharm. C.-H. **21.** 87—88. 11. März. Helfenberg.)

Kleine Mittheilungen.

Lackiren der Wandtafeln nach A. Christians und H. Reinhold in Hamburg (Dr.
Man löst 200 g Copal in 400 g Aether, ferner 1 k Schellak und 0,5 k Sandarak in 4 l 90 p
Alkohol, mischt beide Lösungen und setzt 150 g Russ, 50 g Ultramarin, 30 g venetianischen Terpe[ntin]
und 1 k feinen Naxosschmirgel hinzu. Diese Mischung wird auf die glatte Holztafel mittels e[ines]
Pinsels aufgetragen und der noch feuchte Ueberzug entzündet. Sobald die Flamme erloschen
wird nochmals überstrichen, dieser Ueberzug aber trocknen gelassen. Schliesslich wird die Fl[äche]
abgeschliffen und mit kaltem Wasser abgewaschen. Auf so behandelte Tafeln lässt sich mit Gri[ffel]
wie auf Schiefertafeln schreiben. Eine andere Vorschrift s. **79.** 732. (Polyt. Journ. **235.** 32

Ueber die Löslichkeit der Benzine im Weingeiste, von H. Hager. Ueber di[esen]
Gegenstand spricht sich der Vf. in der Pharmac. Centralhalle folgendermassen aus:

„Die Unterschiede von Benzin und Benzol, Steinkohlenbenzin, Braunkohlenbenzin, Petrolbe[nzin]
habe ich sowohl im Commentar zur Pharm. Germ. wie im Handbuche der pharm. Praxis unter
Ueberschrift Benzin der pharmaceutischen Welt vorgelegt und auch die passenden Namen, wi[e sie]
üblich geworden sind, jedem Präparate beigegeben. Es ist erfreulich, dass unsere Drogisten d[avon]
Notiz genommen haben und in ihren heutigen Preislisten die Benzine nach ihrem Herkommen
wo es nöthig ist, auch nach ihrem Gehalte notiren. Das Benzolum purissimum, aus Benzoë[säure]
bereitet, ist für die Verwendung bei unseren Analysen ein zu kostspieliges Präparat und sagte
im Handbuche der pharm. Praxis (**1.** 586): „Ein bei 80—85° siedendes Steinkohlenbenzin en[thält]
ca. 95 p. c. Benzol und ist dasjenige, welches in der chemischen Analyse als Lösungsmittel
meiste Verwendung findet etc.“ Das Benzinum purissimum der Drogisten ist, wenn nicht als
völlig reines, so doch als ein 99 proc. aufzufassen, dann folgt Sorte I. mit 90—95 p. c. Benz[olge]
halt. Dass trotz dieser Notificationen oft mindergehaltige Benzole den Apothekern eingehän[digt]
werden, ergiebt die Erfahrung. Von einigen Seiten wurde die von mir in Nr. 32 des vor. J[ahrg.]
der Pharmac. Centralh. empfohlene Prüfung des Perubalsams mittels Steinkohlenbenzins vers[ucht,]
aber in keinem Falle gelangte man zu den von mir angegebenen Resultaten. Bei näherer Prü[fung]
fand sich, dass das verwendete Benzol nur ein schwach benzolhaltiges, ungefähr ein 60 procen[tiges]
(Sorte II.) war.

Das in der Analyse verwendbare Benzol wäre dasjenige, welches sich mindestens in dem
fachen Volumen 90 procent. Weingeiste löst. Reines Benzol lässt sich in allen Verhältnissen
diesem Weingeiste mischen, damit klare Lösungen gebend. Ein 99 proc. Benzol löst sich in e[inem]
gleichen, ein 95 proc. fast in einem zweifachen, ein 90 proc. in einem $2^1/_2$ bis dreifachen, ei[n]
bis 85 proc. in einem vierfachen Volumen 90 proc. Weingeiste. Ein 85 proc. Benzol lässt sic[h in]
der Analyse immer noch anwenden, und habe ich zum Theil in Rücksicht darauf im Handb[uche der]
pharmac. Praxis gesagt, dass es mit einem vierfachen Volumen 90 proc. Weingeiste eine klare [Lö-]
sung geben müsse.

In Betreff der Löslichkeit des Petrolbenzins in 90 proc. Weingeiste habe ich weder in me[inem]
Commentar zur Pharm. Germ., noch im Handbuche der pharmac. Praxis Angaben gemacht,
eine Unterschiebung von Benzol oder Steinkohlenbenzin nicht zu erwarten, die Löslichkeit
eine verschiedene und von anderen Benzinen nicht abweichend ist, endlich diese Löslichkeit mit
Alter der Benzine zunimmt.

Im Archiv der Pharm., Juniheft, 522 und von hier aus in andere Fachblätter übertr[agen,]
findet sich eine Besprechung der Löslichkeit des Petrolbenzins in Weingeist (90 procent.) vo[n]
Hofmann, und folgende Bemerkung: „Die Pharmakopoe sagt, Benzin ist in Wasser gar nicht,
Weingeist aber leichter löslich, Flückiger macht über die Löslichkeit keine Angaben, Hager
dass es im vierfachen, Biltz dagegen, dass es in nicht weniger als dem sechsfachen Weing[eist]
löslich sei; das letztere ist allein richtig und sollte, was auch Biltz wünscht, als wesentliches K[enn-]
zeichen eines guten Benzins in der Pharmakopoe Aufnahme finden etc.“ Hätte Hofmann die K[enntniss]
der Angaben Biltz's (Pharm. Centralh. 1878. 350) einer Beachtung gewürdigt, so hätte er
nicht einer Angabe beschuldigt, welche meinen Erfahrungen widerstreitet und welche ich auch
und nirgends gemacht habe.

Als ich den Passus Petrolbenzin für die Pharmakopoe niederschrieb, hatte ich mir aus
Drogerien Petrolbenzin beschafft und diese auch nach ihrer Löslichkeit in Weingeist geprüft,
habe ich gefunden, dass sie ein sehr verschiedenes Löslichkeitsverhältniss aufwiesen. Sie wa[ren]
löslich in dem 8-, 10-, $10^1/_2$- und 11-fachen Volumen 90 proc. Weingeiste. Ein alter Petrolben[zin-]
rest erwies sich in der $6^1/_2$-fachen Volummenge löslich. Da leichtes Steinkohlentheeröl und Br[aun-]

kohlenbenzine eine Löslichkeit in einem 7—13 fachen Volumen Weingeiste zeigten, so konnte die Löslichkeit des Petrolbenzins zu dessen Identitätsbestimmung keinen Anhalt bieten. Ich prüfte auf's Neue drei Petrolbenzine nach dieser Seite hin und fand zwei Mal das 9 fache und ein Mal das 10-fache Volumen des Weingeistes bei 15° C. erforderlich. Ein Petrolbenzin, welches in dem 6 fachen Volumen 90 proc. Weingeiste löslich ist, muss ein sehr altes gewesen sein und wäre als schlechtes zu verwerfen.

Als ich leichtes Steinkohlentheeröl mit 20 p. c. 90 proc. Benzol mischte, erwies sich das Gemisch in einem wenig über das 6 fache hinausgehenden Volumen Weingeiste löslich. Diese Mischung könnte somit immer noch (nach den Anforderungen Hofmann's) als Petrolbenzin gelten, wenn man ein mindest 6 faches Volumen Weingeist zur Lösung fordert.

Man übersehe nicht, dass die verschiedenen Benzine (Benzol ausgenommen) stets aus mehreren verschiedenen Stoffen in wechselnden quantitativen Verhältnissen und von verschiedener Löslichkeit in Weingeist bestehen und diese Löslichkeit mit dem Alter der Benzine zunimmt." (Pharmaceut. Centralh. **21.** 45—46. 5. Febr.)

Neuerungen in der Herstellung des Zinkes, von Ferd. Fischer. 1. Apparate zur *Bindung der Schwefligsäure* auf der Reckehütte, von F. Goodfellow; E. Landsberg u. A. — 2. *Zinkofen* mit directer und Gasfeuerung von J. Hauzeur. — 3. *Zinköfen* mit senkrecht stehenden Retorten v. J. Biron und A. Grandfils (s. S. 87.) — 4. *Zinkmuffelofen* von K. Haupt. — 5. *Verhütung von Metallverlust* durch Absaugen der Zinkdämpfe nach Kosmann. (Polyt. Journ. **235.** 219—23 und 281—84. Februar.)

Zur Kenntniss der Thone und Thonwaaren. Vergleichende Untersuchungen einiger *Ziegelmaterialien* im rohen und gebrauchten Zustande von W. Olschewsky. (Notizbl. d. d. Ver. f. Fabric. v. Ziegeln; Polyt. Journ. **235.** 294—99. Februar.)

Unterschied zwischen Naturbutter und Kunstbutter, von C. G. Wittstein. Um rasch und sicher zu entscheiden, ob man reine Butter oder Kunstbutter vor sich hat, hat der Vf., gestützt auf zahlreiche Versuche, in seinem Taschenbuche der Nahrungs- und Genussmittel-Lehre folgendes Verfahren empfohlen: Auf den gläsernen Objectträger eines Mikroskopes bringe man ein linsengrosses Stück des Fettes, zertheile es mittels aufgelegten Glasplättchens und betrachte es bei 300 bis 400 maliger Vergrösserung. Ist es reines Butterfett, so bemerkt man das ganze Sehfeld von unendlich feinen Kügelchen, dicht wie ein Sandmeer, angefüllt, und nicht die mindeste Andeutung einer Krystallgestalt. Im Fall man aber Kunstbutter oder ein Gemenge derselben mit echter Butter vor sich hat, besteht das Sehfeld aus, von zahlreichen eckigen oder nadeligen Theilchen durchsetzten Kügelchen. Diese krystallinischen Theile rühren jedenfalls von dem in der Kunstbutter befindlichen Rinderfett, resp. dessen Stearin her. Schweinefett zeigt solche krystallinischen Theile nicht. Für die Richtigkeit des hier Gesagten sind auch noch einige zuverlässige Gewährsmänner anzuführen. Vor ein paar Jahren wurden dem Hofapotheker A. Lamprecht in Bamberg mehrere Proben confiscirten Butterschmalzes vom Gerichte zur Untersuchung übergeben, und dieselben, auf Grund mikroskopischer Betrachtung, als Kunstbutter oder kunstbutterhaltig erklärt. Th. Taylor, Staats-Mikroskopiker in Washington fand das Oleomargarin (welches bekanntlich aus Rinderfett erhalten wird) enthaltenden Butterarten stets krystallinisch, die reinen Butterproben amorph. Und hiermit stimmen auch die Erfahrungen von Skalweit in Hannover und Schmitt in Halle überein. (Zeitschr. d. öst. Apoth. Ver. 1880. 71.)

Schwarze Holzbeize, von R. Godeffroy. Die fertigen Holzstücke werden zuerst mit einer Lösung von salzsaurem Anilin in Wasser, welchem etwas wenig Kupferchlorid zugesetzt wurde, und hierauf nach dem Trocknen mit einer Lösung von doppeltchromsaurem Kali in Wasser vermittels eines Pinsels oder Schwammes überstrichen (gebeizt). Durch, höchstens 2 bis 3 maliges Wiederholen dieser Operation erhält das damit behandelte Holz eine sehr schöne durchaus reine schwarze Farbe, welche dauerhaft und weder durch Licht oder Feuchtigkeit, selbst nicht durch Chlorkalklösung irgendwie geändert wird. (Zeitschr. d. öst. Apoth. Ver. 1880. 55.)

Imitirte Patina. Die moderne imitirte Patina auf Lampen u. s. w. kann man dadurch herstellen, dass man sich eine Anstrichfarbe durch Anrühren von kohlensaurem Kupferoxyd mit möglichst hellem Spirituslack (Sandaraklack oder sogenanntem Negativlack der Photographen) bereitet und diesen grünen Lack mittels einer Bürste auf den Gegenstand aufträgt. Die grüne Farbe (das kohlensaure Kupferoxyd) bleibt dann in den Vertiefungen zurück und erscheint nach dem Austrocknen als Patina. Dieses Verfahren ist besonders beim Ausbessern schadhaft gewordener imitirtpatinirter Gegenstände vortheilhaft zu benutzen. Kohlensaures Kupfer giebt eine bläuliche, Grünspahn (basisch essigsaures Kupfer) eine hellgrüne Patina; Zwischentöne erhält man durch Mischung beider Farben. (Pol. Not. **35.** 46. Februar.)

Nickelbäder für die Galvanoplastik. Versetzt man die Lösung eines Nickelsalzes (Nickelchlorür 5 Thle. oder Nickelsulfat 3 Thle.) mit Borsäure (2 Thle.), so erhält man am negativen Pol kein basisches Salz, sondern einen glänzend weissen Absatz von Nickel. (Les Mondes **50.** 411. 1879.)

Ueber Herstellung und Eigenschaften des Cementes. *1. Trockenapparat* n... D. Wilson zu Grays (Essex). — 2. *Trockenofen* (D. P.) von Nagel und Kämp in Hambur... F. Schott in Heidelberg. — 3. *Hochofen mit Gebläseluft zum Brennen von Portlandcement* (D. P.) von W. Bertina in Schirnstein a. Rh. — 4. Versuche über *Festigkeit des Cements* von A. Jac... Böhme (Polyt. Journ. **235.** 290—93. Februar.)

Patente: James Pellat Rickman, London, Apparat zur *Darstellung von Ammoniak aus de... Stickstoff der Luft.* Der Apparat gestattet die Einwirkung eines Gemenges von Luft und Dampf auf ein Gemenge von Kohlen oder Coaks mit alkalischen Stoffen in eisernen Röhren, erhitzt au... 550°. (D. P. 8238. v. 19. Dec. 1878.) — Julius Wilhelm Klinghammer, Braunschweig, *Thalpotasimeter.* Ein Instrument zur Temperaturmessung durch Verdampfen einer eingeschlossenen Flüssigkeit und Messen des durch den Dampf auf ein Manometer hervorgebrachten Druckes. (D. P. 8101. v. 5. Febr. 1879.) — K. und Th. Möller, Kupferhammer. *Reinigung von Speisewasser für Dampfkessel* auf chem. Wege durch Zusatz verschiedener Salze. (D. P. 7343. v. 4. Jan. 1878.) — Rich. Vine Tuson, Camden Town, *Desinfectionsmittel*-Lösungen von schwefliger Säure in Carbol... säure oder Fuselöl. (E. P. 33. v. 3. Jan. 1879.) — L. Guerette, Brüssel, *Conservirung von Nahrungsmitteln.* Schwefeln in einem besonders eingerichteten Apparat. (E. P. 281. v. 23. Jan. 1879.) — Arthur Albion Libby, Chicago. *Conservirung von Fleisch* in rohem Zustande. Ab... haltung der Keime aus der Luft, Behandlung mit Calciumdisulfat oder Salicylsäuren, Trocknen in ge... glühter Luft, hermetischer Verschluss. (E. P. 71. v. 7. Jan. 1879.) — Christian Neuss, Wies... baden. Reduction *organischer Stoffe zu einem luftbeständigen Pulver.* Aufweichen von Fleisch, Blut etc. in 5 Thln. Wasser, Versetzen mit 3 Thln. HCl, Erhitzen mit Dampf von 110°, Neutralisiren mit Soda, Eindampfen (für Dünger) oder Entfernen des Fettes und Trocknen im Vacuum bei 40 (für Nahrungsmittel); Pulverisiren. (E. P. 187. v. 16. Jan. 1879.) — Patrick Moir Cra... Manchester, *Schmiermittel.* Der Rückstand von der Destillation des Petroleums (spec. Gew. 0,835 b... 0,860 wird bei 30° mit 5—20 p. c. concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, dann mit alkalischem Wasser gewaschen. (E. P. 146. v. 13. Jan. 1879.)

Inhalt: Adamkiewicz, A. Schicksal des Ammoniaks im gesunden und die Quelle des Zuckers und d... Verhalten des Ammoniaks im diabetischen Menschen 236. — Andreasch, R., Zersetzung d. ameisens. Ammoniu... in höherer Temp. 227; Eine der Thioglykolsäure eigenthüml. Eisenreaction 227; Zersetzung d. Sulfhydantoins durch Bar... hydrat 227. — Andrews, L. W., Aethylenjodopikrat 227. — Armstrong, ungesätt. Verbind. 227. — Barth, ... u. G. Goldschmidt, Studien über die Ellagsäure 229. — Barth, L., u. J. Schreder, Einwirk. von schmelzend... Aetznatron auf Phenol und die Synthese des Phloroglucins 227; Oxydation des Resorcins zu Phloroglucin; Ein... von schmelzendem Aetznatron auf aromatische Säuren 228. — Barth, L., u. M. von Schmidt, Derivate d... α-Phenoldisulfosäure 228. — Benedikt, R., Bromoxylderivate des Benzols 227. — Bernheimer, O., organis... Ferricyanverbindungen 227. — Cahours, A., u. A. Etard, Neue Derivate des Nicotins. — Crane, P. ... Schmiermittel 240. — Demel, W., Phosphate u. Arsenate des Zinks und Cadmiums 226. — Dieterich, ... Herstellung von cantharidinsaurem Kali 237. — Donath, Ed., Vanadingehalt des käuflichen Aetznatrons 226. Donath, J. spec. Wärme des Uranoxyd-Oxyduls 227. — Drechsel, E., Entstehung von Hypoxanthin im Th... körper 236. — Etard, A., Synthese aromatischer Aldehyde 228. — Fischer, F., Neuerungen in der Herstellu... des Zinkes 239. — Geuther, A., Verb. der Monochlortetrakrylsäure beim Schmelzen 227. — Giunti, ... Analyse von Fledermausexcrementen 234. — Godeffroy, R., Schwarze Holzbeize 239. — Greiff, Ph., Anthra... säure aus o-Nitrotoluol 228. — Guerette, L., Conservirung von Nahrungsmitteln 240. — Hager, H., Co... Aspidospermatis 237; Löslichkeit der Benzine im Weingeiste 238. — Herstellung und Eigenschaften ... Cementes 240. — Herzfeld, A., Acetylirung einiger Kohlenhydrate 227. — Hesse, O. Kenntniss der Chinari... 236. — Imitirte Patina 239. — Klinghammer, J. W., Thalpotasimeter 240. — Kochs, Topographie d. Chemis... im Thierkörp. 235. — Lackiren der Wandtaf. 238. — Libby, A. A., Conserv. v. Fleisch 240. — Macagno, ... Luftanalysen 225. — Magerstein, V. Th., Werth stickstoffh. Nährstoffe für d. Entwickelung 234. — Maly, ... Nitrososulfhydantoin 227. — Marchand, F., Methämoglobin 234. — Marchette, C., Naphtolderiv. 230. — Me... koff, P., Oxyakryls. 227. — Merz, V., u. W. Weith, Antimontrichlorid 226; Kupfervitriol 227; Wismuthtrichlo... 227. — Möller, Th. u. K., Reinig. v. Speisewasser 240. — Nägeli, C. v. u. O. Loew, Fettbild. bei den niede... Pilzen 231. — Neuss, Ch., Reduct. organ. Stoffe zu einem luftbeständig. Pulver 240. — Nickelbäder für die Galva... plastik 233. — Oglialoro, A, p-Oxymethylphenylzimmts. und Oxymethylstilben 230. — Olschewsky, W., ... Kenntniss d. Thone u. Thonwaaren 239. — Perrey, A., Kaligehalt im Thone der Ackererden 234. — Ramme... berg, C., Vespium und Norwegium 227. — Rickman, J. P., Darstellung von Ammoniak aus dem Stickstoff ... Luft 240. — Ridout, R. H., Bildung von Ozon bei der Verbrennung von Leuchtgas 226. — Ritthausen, ... Eiweisskörper verschiedener Oelsamen 230. — Schenk, S. L., Einfluss des Lichtes auf die Entwickelung und ... Stoffwechsel der Thiere 235. — Schuler, J., Cobaltidcyanverbindungen 226. — Scacchi, A., Vespium u... Norwegium 227. — Selmi, F., Lösungsmittel für arsenige Säure 226; Darstellung von Wasserstoff 226. — St... house, J. u. Ch. E. Groves, Gardenin 230. — Stolnikow, Harnstoffgehalt des Harns bei Reizung der Le... 235. — Suida, Wilh., Einwirkung von Oxalsäure auf Carbazol 227. — Tedeschi, V., Resorcindisulfosäure ... — Tuson, R. Vine, Desinfectionsmittel 240. — Volta, A., Einwirkung von Ozon auf edle Metalle 226. — Weid... H., Verbindung aus dem animalen Theer, I. Picolin 227. — Witt, O. N., Constitution der sogenannten Salpet... säure-Dämpfe und Darstellung derselben 226. — Wittstein, E. G., Unterschied zwischen Natur- und Kunstbutter ...

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

No. 16. **Chemisches Central-Blatt.** 21. April 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang. MAY 13 1880

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

Emil Erlenmeyer, Ueber *Phenylmilchsäure*. Dass die Glaser'sche Phenylmilchsäure Phenyl-β-Hydroxypropionsäure, C_6H_5.CHOH—CH_2—COOH (**79**. 646), ist, bestätigt Verf. durch die jetzt bewirkte, schon früher (a. a. O.) in Aussicht gestellte Darstellung der *Phenyl-α-Hydroxypropionsäure* aus Phenyläthylaldehyd und Blausäure mit Salzsäure; auch zeigt er, dass beide nicht etwa blos so verschieden sind, wie Gährungs- und Fleischmilchsäure. (Ber. Chem. Ges. **13**. 303—5. 8. März. [16. Febr.] München.)

Emil Erlenmeyer, Ueber *Phenylbrommilchsäure*. (Ber. Chem. Ges. **13**. 305—10. 8. März. [16. Febr.] München.)

M. Hönig, Zur Kenntniss der *Gluconsäure*. Hlasiwetz und Habermann sprechen in ihrer Arbeit „zur Kenntniss einiger Zuckerarten" (Sitzungsb. k. Acad. d. Wiss. **62**. II. Abth. 1870) bei Erörterung des Vorganges, der bei der Ueberführung von Glykose in Gluconsäure durch Chlor und Silberoxyd statt hat, die Ansicht aus, dass sich zunächst durch Addition ein chlorhaltiges Zwischenproduct (Chlorglykose) $C_6H_{12}O_6Cl_2$, analog der Bildung von Mannit aus Traubenzucker durch Wasserstoff im status nascendi, bilde, aus welchem erst, durch Auswechselung des Chlors gegen den Sauerstoff des Silberoxydes, Gluconsäure entstehe. Als Hauptstütze für diese Ansicht dient ihnen die Beobachtung, dass eine von überschüssigem Chlor befreite gechlorte Zuckerlösung niemals grössere Mengen freier Salzsäure enthält, in keinem Falle so viel, als sie enthalten müsste, verdrängte das Chlor Wasserstoff aus dem Traubenzucker unter Salzsäurebildung; es gelang ihnen jedoch nicht, diese chlorhaltige Verbindung abzuscheiden.

Um den Verlauf dieses Oxydationsprocesses endgültig klar zu legen, hat Vf. auf Veranlassung von Habermann diese Arbeit neuerdings aufgenommen und auf folgendem Wege versucht, diese Aufgabe zu lösen: Findet thatsächlich die Bildung des angenommenen intermediären Chlorproductes statt, so ist die Anwendung von Silberoxyd unerlässlich nothwendig, im anderen Falle jedoch muss es auch ohne Benutzung dieses Metalloxydes gelingen, Gluconsäure durch die blosse Einwirkung von Chlor oder Brom und Wasser darzustellen. Zu dem Behufe wurden je 50 g Traubenzucker in 300 ccm Wasser gelöst, in Schaumweinflaschen in der von J. Habermann bei der Darstellung von Dextronsäure aus Dextrin (Ann. Chem. u. Pharm. **162**. 297) näher beschriebenen Weise mit Brom bei der Siedehitze des Wassers so lange behandelt, bis durch einen kleinen Ueberschuss von Brom die Flüssigkeit deutlich gelbbraun gefärbt erschien und die erhaltene Flüssigkeit hierauf, nachdem mit Hülfe von hindurchgesaugter Luft der Ueberschuss von Brom zum grössten Theile entfernt war, mit aufgeschlämmtem kohlensauren Baryt in der Siedehitze vollkommen abgestumpft, filtrirt, eingedampft und zum Krystallisiren hingestellt. Der erhaltene Krystallbrei wurde zerrieben und sammt der syrupdicken Mutterlauge wiederholt am Rückflusskühler mit Alkohol von 82 Volumproc. ausgekocht, dadurch sämmtliches Brombarium in Lösung gebracht, der Rückstand in Wasser aufgenommen und nach dem Einengen sich selbst überlassen. Nach einigen Tagen schon hatte sich, besonders dann, wenn man einige kleine Kryställchen von gluconsaurem Baryt in die Lösung brachte, eine grössere Menge von unter dem Mikroskope prismatisch erscheinender Krystalle ausgeschieden, die nach wiederholtem Umkrystallisiren bei der Analyse sehr gute, mit den für die Formel

des gluconsauren Baryts geltenden Werthen übereinstimmende Daten lieferten. Damit i wohl der Beweis erbracht, dass sich die Bildung der Gluconsäure ohne vorhergehen Bildung eines Halogenzwischenproductes nach der Gleichung;

$$C_6H_{12}O_6 + 2Br + H_2O = C_6H_{12}O_7 + 2BrH$$

vollzieht. Ein ähnliches Verhältniss wird ohne Zweifel auch bei der Ueberführung v Dextrin in Dextronsäure und von Lactose in Lactonsäure obwalten.

So wesentlich nun auch nach der oben beschriebenen Methode die Darstellung d Gluconsäure aus Traubenzucker vereinfacht erscheint, so wird es sich zum Zwecke d Darstellung grösserer Menge doch empfehlen, die von Hlasiwetz und Habermann ange bene Methode mit einigen wenigen untergeordneten Modificationen zur Anwendung bringen. Der Verlauf der Operation ist dann in Kürze folgender: Traubenzucker wi wie früher angegeben, mit Brom und Wasser in Champagnerflaschen behandelt, die erh tene Flüssigkeit mit aufgeschlämmtem Kupferoxydul so lange unter Umrühren verset dass durch einen Ueberschuss desselben der entstandene Niederschlag von Kupferbrom deutlich roth gefärbt erscheint, rasch filtrirt und in das Filtrat Schwefelwasserstoff ein leitet. Nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Schwefelkupfers wird die Flüssigk nachdem durch schwaches Erwärmen der Schwefelwasserstoff völlig verjagt ist, mit Silb oxyd behandelt, um die geringe Menge der durch die Zersetzung von in Lösung geg genem Kupferoxybromür entstandenen Bromwasserstoffsäure wegzunehmen, filtrirt, Schwef wasserstoff eingeleitet etc. Es lässt sich auf diese Art eine viel günstigere Ausbeute zielen, als wenn man die nach dem Behandeln mit Brom und Wasser resultirende Flüss keit mit kohlensaurem Baryt absättigt und, wie an anderer Stelle beschrieben, wei verfährt.

Einwirkung von Salpetersäure. Die Ergebnisse der Untersuchung, welche von v schiedenen Forschern, darunter vornehmlich Liebig (Ann. Chem. Par. **113**. 1), Heinz (B d. Acad. d. Wiss. zu Berlin 1860. 283—91; Dingl. J. **81**. 134), Carlet (J. Chim. Phar **40**. 292) und Hornemann (Journ. prakt. Chem. **89**. 283) über die Einwirkung von S petersäure auf die verschiedenen Kohlehydrate vorliegen, liessen es nicht uninteress erscheinen, das Verhalten der Gluconsäure, als ein den obengenannten Forschern noch u bekanntes Kohlehydrat gegen Salpetersäure zu studiren, besonders mit Rücksicht dara ob der von Liebig zuerst aufgestellte und von Hornemann bestätigte gesetzmässige Z sammenhang in dem Auftreten gewisser Reactionsproducte auch hier Geltung hat. Lä man auf 1 Thl. Gluconsäure oder Gluconsäureäthyläther 2—3 Thle. Salpetersäure von d Dichte 1,4 bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so tritt schon in der Regel nach w nigen Augenblicken beim Umschütteln stürmische Gasentwickelung ein. Sollte, wie d ausnahmsweise bei Anwendung der erstgenannten Substanz beobachtet wurde, der Eint der Reaction bei gewöhnlicher Temperatur nicht erfolgen, so genügt ein wenige Minut andauerndes Hineinhalten des Gefässes in ein schwach angeheiztes Wasserbad, um Zersetzung einzuleiten. Unter allen Umständen jedoch ist die Einwirkung der Salpete nach kurzer Zeit schon beendet. Um keine allzu bedeutende Temperaturerhöhung du die erste stürmische Einwirkung der Salpetersäure herbeizuführen, empfiehlt es sich, Gluconsäure in kleineren Partien zur Verwendung zu bringen. Nach dem völligen A hören der Gasentwickelung verdünnt man zunächst das Reactionsproduct, welches e braungelbe Flüssigkeit darstellt, mit etwa dem halben Volumen an Wasser, stumpft mit kohlensaurem Kali vollständig ab und setzt hierauf so viel Essigsäure hinzu, dass de Geruch deutlich auftritt. Aus dieser Flüssigkeit erhält man nach mehrtägigem Stehen nächst an der Oberfläche, später auch an den Wänden und dem Boden des Gefässes e krystallinische Ausscheidung, die sowohl ihrer chemischen Zusammensetzung nach auch in allen ihren sonstigen Eigenschaften vollständige Uebereinstimmung mit dem Trauben- und Rohrzucker in ähnlicher Weise dargestellten sauren zuckersauren Kali a weist. Das sich mit dem sauren zuckersauren Kali, namentlich bei längerem Stehen, nic unbedeutende Mengen von Kalisalpeter ausscheiden, so muss das erstere, um es völlig r zu erhalten, durch wiederholtes Auflösen in kochendem Wasser umkrystallisirt werd Die Analyse eines derartig gereinigten Productes ergab $C_6H_9KO_8$.

In der von dem ausgeschiedenen sauren zuckersauren Kali u. Kaliumnitrat abfiltrirt Mutterlauge findet sich stets Oxalsäure, deren Menge von der Grösse der Temperatur höhung, die bei Eintritt der Reaction hervorgerufen wird, abhängig ist. Fällt man di mit Chlorcalcium oder Calciumoxydhydrat aus der essigsauren Lösung aus, so lässt si im Filtrate noch ein weiterer Körper mit neutralem essigsauren Blei in Form eines se voluminösen flockigen Niederschlages abscheiden. Beim Zerlegen dieser Bleiverbindu mit Schwefelwasserstoffgas erhält man eine stark sauer reagirende Flüssigkeit, die m ammoniakalischer Chlorbarium- und Chlorcalciumlösung gelblichweiss gefärbte flock Niederschläge liefert, deren Barium- und Calciumgehalt darauf hinweist, dass sie identis sind mit den von Siewert aus den Mutterlaugen der Zuckersäuredarstellung auf gleic Weise gewonnenen *cassonsauren* Salzen, $C_5H_6BaO_7$, $C_5H_6CaO_7$. Neben dem von Siewe bereits angegebenen übrigen Verhalten der Salze und freien Säure stimmt auch die Analy

der letzteren ziemlich gut mit der durch die Formel $C_5H_8O_7$ ausgedrückten Molecularzusammensetzung überein. Da dem Verf. jedoch die freie Säure in vollständig reinem Zustande nicht in genügender Menge zur Verfügung stand, so behält er sich die Beibringung der analytischen Belege für die Formel derselben, sowie das eingehende Studium über die anderen Salze für die in Ausführung begriffene weitere Untersuchung vor. So weit die bisher bekannt gewordenen Reactionen dies zu beurtheilen zulassen, steht sie sowohl der Weinsäure, als auch der Zuckersäure sehr nahe und es kommt ihr, als dem Mittelgliede zwischen den genannten beiden Säuren, wahrscheinlich die Structurformel einer zweibasischen Trihydrooxysäure, $C_3H_3(OH)_3(COOH)_2$, zu. Sie ist in Wasser und in jedem Verhältnisse in Alkohol löslich, dagegen unlöslich in Aether. Mit Aether aus einer alkoholischen Lösung gefällt, stellt sie nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum eine schwach gelblichbraun gefärbte amorphe Masse dar, deren wässerige Lösung sowohl alkalische Kupferlösung, als auch, wie schon von Siewert beobachtet, ammoniakalische Silberlösung reducirt.

Wenn man die Einwirkung der Salpetersäure auf die Gluconsäure nicht bei gewöhnlicher Temperatur sich vollziehen lässt, sondern durch eine Erwärmung auf 40—50° C. unterstützt, jedoch mit der Vorsicht, dass die letztere Temperaturgrenze nicht überschritten wird, so erhält man nach dem Absättigen mit kohlensaurem Kali bei Zusatz von Essigsäure, so dass deren Geruch deutlich hervortritt, je nach der Concentration der Flüssigkeit entweder gleich oder schon nach kurzer Zeit einen Niederschlag von saurem weinsauren Kali. Einige zur Controle angestellte, für die Gruppe der Weinsäuren charakteristische Reactionen lassen es sehr zweifelhaft erscheinen, ob dieser Niederschlag einzig und allein aus saurem weinsauren Kali besteht und ob ihm nicht, wenn auch in untergeordneten Mengen, saures traubensaures Kali beigemischt ist. Dieser Zweifel ist um so mehr gerechtfertigt, als Hornemann für fast alle zu seiner Zeit bekannten Kohlehydrate, die bei der Oxydation mit Salpetersäure zunächst Zuckersäure geben, nachgewiesen hat, dass sie bei weiterer Einwirkung der Salpetersäure neben Weinsäure auch Traubensäure liefern. Aus Mangel an zulänglichem Materiale war dem Verf. indess die strenge Erbringung des Beweises durch Trennung der beiden Kalisalze, Isolirung der freien Säuren und die Prüfung ihres Verhaltens gegen das polarisirte Licht zur Zeit nicht thunlich. (Wien. Sitzungsber. **78.** 2. Abth. Oct.-Hft. 1878. Sep.-Abdr. vom Vf.)

M. Hönig, Ueber eine *neue Isomere der Gluconsäure.* Von der Gruppe der Kohlenhydrate angehörigen Säuren, denen die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_7$ zukommt, sind uns bisher drei bekannt geworden: Die Mannitsäure, Gluconsäure und Dextronsäure. Chemisch sind diese drei Isomeren vorzüglich dadurch charakterisirt, dass die Mannitsäure nach den Untersuchungen von Gorup-Besanez (Ann. Chem. Pharm. **118.** 259) beim Behandeln mit kohlensauren Salzen zwei ihrer Wasserstoffatome gegen Metallatome austauscht u. durchwegs leicht lösliche und unkrystallisirbare Salze liefert, während bei den beiden anderen durch Metallcarbonate blos ein Atom Wasserstoff ersetzt wird und leicht und gut krystallisirende Salze der alkalischen Erden, nicht aber der Alkalien, erhalten werden können. Die Glucon- und Dextronsäure unterscheiden sich nach Habermann (Ann. Chem. Pharm. **162.** 297) nur in den etwas verschiedenen Löslichkeitsverhältnissen ihrer Salze und dem abweichenden Molecularrotationsvermögen der freien Säuren.

Gelegentlich seiner Untersuchung über die Einwirkung von Salpetersäure auf Gluconsäure (s. d. vor. Notiz) konnte Vf. die Beobachtung machen, dass Salpetersäure von etwas geringerer Concentration als der Dichte 1,4 entspricht, bei gewöhnlicher Temperatur nicht ganz ohne Einwirkung auf freie Gluconsäure bleibt, indem es dem Vf. nachher beim Abstumpfen mit kohlensauren Alkalien gelang, zum Unterschiede von den drei oben genannten Säuren gut krystallisirende Salze der Alkalien zu erhalten. Da jedoch bei Anstellung des ersten Versuches die Concentration der angewendeten Salpetersäure nicht genau bekannt war, wollte es ein zweites und drittes Mal bei beliebig gewählter Concentration der Salpetersäure nicht gelingen, den Versuch mit dem gleichen Erfolge durchzuführen, und es bedurfte erst einer Reihe von systematisch angestellten Experimenten mit Salpetersäuren von verschiedenen Concentrationsgraden, um wieder zu dem früher erwähnten Resultate gelangen zu können. Eine Einwirkung auf die Gluconsäure in der angedeuteten Richtung erfolgt nämlich nur bei Anwendung einer Salpetersäure von der Dichte = 1,3.

Das am besten krystallisirende Salz ist das Ammonsalz und man erhält dasselbe auf folgendem Wege: Möglichst trockene freie Gluconsäure wird mit dem 2—3 fachen Gewichte Salpetersäure von der oben angegebenen Concentration so lange bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gelassen, bis vollständige Lösung erfolgt ist. Stumpft man diese mit wässerigem Ammoniak ab und dampft so weit ein, dass sich in der Flüssigkeit beim Wegnehmen vom Wasserbade deutliche Schichtung zu zeigen beginnt, so erhält man in der Regel schon nach wenigen Stunden aus der so weit concentrirten Lösung sehr schön ausgebildete wasserhelle Krystalle des monoklinen Systemes, welche sich ziemlich rasch vermehren und von dem später mit zur Ausscheidung gelangenden salpetersauren Ammon sehr leicht durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren oder durch Behandeln mit ver-

dünntem, circa 60 proc. Alkohol, in dem das organisch saure Ammonsalz nur wenig lös-lich ist, getrennt werden können. Ob das Salz vollkommen rein ist, lässt sich sehr gut daran erkennen, dass eine Probe desselben beim Trocknen auf 100° C. im luftverdünnten Raume vollkommen intact bleibt; die geringsten Mengen von beigemengtem salpetersauren Ammon verursachen in dem Falle ein Zusammenbacken und Bräunen der Substanz.

Dem vollständig gereinigten Producte kommt die Formel $C_6H_{11}(NH_4)O_7$ zu und Verf giebt ihm den Namen *paragluconsaures Ammon.* Beim Erhitzen bis auf 120° C. bleibt e vollkommen unverändert, darüber hinaus beginnt es sich unter Bräunung allmälig zu zer setzen und giebt Ammoniak ab. Hält man das Temperaturintervall 120—130° C. ein, bi die ganze in einem Retörtchen zu erhitzende Substanz sich durchwegs gebräunt hat, s entweicht nur wenig Ammoniak, und es resultirt ein Rückstand, der sich ausserordentlich leicht im Wasser löst. Nach dem Eindunsten erstarrt die wässerige Lösung beim Stehen zu einer strahlig anschiessenden Krystallmasse, der nach wiederholtem Reinigen mit Thier kohle gleichfalls noch die Zusammensetzung $C_6H_{11}(NH_4)O_7$ zukommt, wie die analytischen Daten beweisen.

Zu dem im Wasser ganz gleich leicht löslichen und in demselben Habitus krystallisi renden Ammonsalze gelangt man auch, wenn man die aus dem paragluconsauren Ammo durch Ueberführen in das Bleisalz und Zerlegen desselben mit Schwefelwasserstoff erhal tene freie Säure mit Ammoniak absättigt. Ob und inwieweit man es hier mit einer an deren Isomere der Gluconsäure zu thun hat, muss vorläufig unentschieden bleiben, da da aus diesem Ammonsalze durch genaues Hinzufügen der stöchiometrischen Kalimenge e haltene Kalisalz seinem Aussehen nach, sowie in Bezug auf seine leichte Löslichkeit i Wasser dem, wie weiter folgend beschrieben, dargestellten paragluconsauren Kali fa vollkommen gleicht.

Die *freie Paragluconsäure,* wie sie durch Zerlegen des Bleisalzes mit Schwefelwasser stoff und Eindunsten über Schwefelsäure im Vacuum erhalten wird, stellt einen fast farb losen, stark sauer schmeckenden Syrup dar, welcher auch nach monatelangem Stehe keine Spur von Krystallisation zeigt. Wie die Gluconsäure ist sie in starkem Weingeist unlöslich und wird ihre wässerige Lösung von Metallsalzen nicht gefällt. — Das para gluconsaure Kali wird gleichfalls krystallisirt erhalten, wenn man die, wie früher ange geben, mit Salpetersäure von der $d = 1{,}3$ behandelte freie Gluconsäure mit kohlensauren Kali abstumpft und fractionirt krystallisiren lässt. Zuerst schiesst Kalisalpeter an; di Mutterlauge wird an der Pumpe von den erhaltenen Krystallen so oft getrennt, als sic beim weiteren Einengen noch eine Spur von salpetersaurem Kali ausscheidet, worauf si schon dem völligen Eintrocknen nahe, zu wawellitartig aussehenden Krystallbüscheln e starrt. — Die paragluconsauren Salze der alkalischen Erden konnten nicht krystallisi erhalten werden und bildet dieser Umstand mit ein wesentliches Moment zur Untersche dung der Glucons. von der Paragluconsäure. Zu ihrer Darstellung wurde die Lösung de Gluconsäure in Salpetersäure von der $d = 1{,}3$ mit kohlensauren Erden abgesättigt. Bei Barytsalze speciell wurde in ganz ähnlicher Weise wie beim Kalisalze durch fractionir Krystallisation der sich zuerst ausscheidende salpetersaure Baryt getrennt, während bei Kalksalze die Trennung vom salpetersauren Kalk durch absoluten Alkohol bewirkt wurd Das Barytsalz stellt, in der Weise gewonnen, nach dem völligen Eintrocknen eine schwac gelblich gefärbte, glasartige, spröde amorphe Masse dar, die im Wasser sehr leicht löslic ist und durch Alkohol aus der wässerigen Lösung in Form weisser Flocken niederfäll Das Kalksalz wird bei seiner Darstellung als weisser flockiger Niederschlag erhalten, de nach dem Trocknen zerrieben, ein weisses amorphes Pulver giebt.

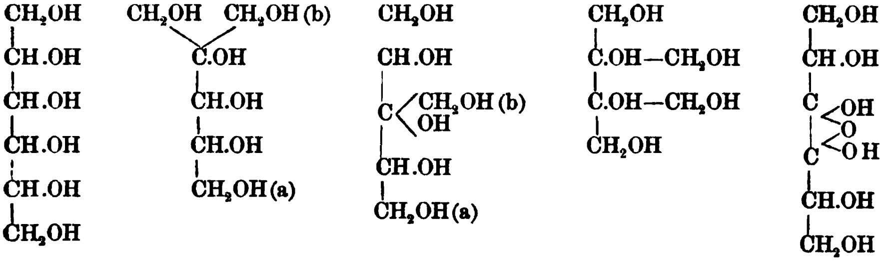
Die wässerigen Lösungen der paragluconsauren Salze werden durch neutrales essig Blei nicht gefällt; beim Zusatze von basisch essigsaurem Bleioxyd jedoch entsteht ei weisser voluminöser Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen die Zusammen setzung $C_6H_8Pb_2O_7$ besitzt.

Mit dem Abschlusse dieser Mittheilungen beschäftigt, gelangte Vf. zur Kenntniss de jüngst veröffentlichten Arbeit von O. Grieshammer „Ueber die Einwirkung von Brom a Rohrzucker" (79. 691). Dieser erhält, etwas abweichend von Hlasiwetz u. Habermann die bei der Einwirkung von Chlor etc. auf Rohrzucker zu denselben Resultaten wie bei Traubenzucker kamen, also Gluconsäure fanden, eine mit der Gluconsäure isomere Säur die sowohl krystallisirende Salze der alkalischen Erden als der Alkalien lieferte. Hä man die früher schon bekannt gewordenen Resultate über die Säuren von der Form $C_6H_{12}O_7$ aus der Gruppe der Kohlenhydrate mit den in der vorstehenden Abhandlung sowie die von Grieshammer gefundenen zusammen, so sind jetzt 5 isomere Säuren de Formel $C_6H_{12}O_7$ bekannt, die sich in Bezug auf Krystallisationsfähigkeit ihrer Salze i folgendes Schema bringen lassen.

Name der Säure	Freie Säure	Salze der Alkalien	Salze der alkalischen Erden
Mannitsäure . .	amorph	amorph	amorph
Gluconsäure . .	„	„	krystallisirt
Dextronsäure . .	„	„	„
Paragluconsäure .	„	krystallisirt	amorph
Gluconsäure v. Griesshammer . .	„	„	krystallisirt

Vergleicht man nun, inwieweit sich diese Ergebnisse experimenteller Forschung mit den Anschauungen der herrschenden Theorie in Einklang bringen lassen, so findet man, dass mit der Zahl 5 noch keineswegs alle möglichen isomeren Säuren der Formel $C_6H_{12}O_7$ erschöpft sind. Es lassen sich nämlich zunächst, wenn man die beschränkende Annahme macht, dass ein Kohlenstoffatom nicht mehr als eine Hydroxylgruppe festzuhalten vermag, wie schon Fittig nachgewiesen hat, nur vier sechssäurige Alkohole aufstellen (I.—IV.)

I. II. III. IV. V.



Das Schema I. und IV. lässt der vollkommenen symmetrischen Anordnung zufolge nur je eine Säure zu, von II. und III. hingegen sind je zwei Säuren möglich, je nachdem man sich die C = O.OH-Gruppe in der Stellung *a* oder *b* denkt. Im Ganzen wäre somit die Möglichkeit von 6 Isomeren gegeben; es kommt jedoch noch eine siebente hinzu, wenn man mit Fittig für die Mannitsäure speciell, um die Thatsache, dass sie sich wie eine zweibasische Säure verhält, zu erklären, eine innere Oxydation annimmt und diese durch Formel V. veranschaulicht. Wenn man wie üblich für die Gluconsäure die normale Structurformel gelten lässt, so bleibt für die hier in Betracht zu ziehende Paragluconsäure nur die Wahl zwischen einer sich aus den Schemen II. u. III. ergebenden Formeln; denn der Art ihrer beschriebenen Bildungsweise nach muss die letztgenannte Säure als ein Zwischenglied der Gluconsäure zu denen mit Salpetersäure sich ergebenden Oxydationsproducten angesehen werden, und da als solche vom Vf. Zuckersäure, event. Weinsäure und Oxalsäure nachgewiesen wurden, so muss die zu wählende Formel noch ungezwungen die Bildung namentlich der beiden letztangeführten Säuren zulassen. Am relativ einfachsten geschieht dies wohl durch die Wahl einer der sich aus III. ergebenden Formeln. (Wiener Sitzungsber. **80.** 2. Abth. Dec.-Heft 1879. Sep.-Abdr. vom Vf.)

Paul Behrend, Ueber die *Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Alkohole.* Erwiderung auf Versuche von P. Claesson. (J. pr. Chem. [N. F.] **20.** 382—84. Oct. 1879.)

Peter Claesson, Ueber *Chlorsulfonsäureäther.* Antwort an Behrend. (J. pr. Chem. [N. F.] **21.** 375—79. Ende Febr.)

F. Soxhlet, Das *Verhalten der Zuckerarten zu alkalischen Kupfer- und Quecksilberlösungen.* (J. pr. Chem. [N. F.] **21.** 227—317. Mitte Febr. [Sept. 1879.] Wien, Vers.-St.)

Gustav Prätorius-Seidler. *Zur Kenntniss des Cyanamids.* Ausführlicher Bericht. (Vorl. Mittheil. s. **79.** 468.) Die Darstellung des Cyanamids geschah nach dem Baumann'schen Verfahren: Entschwefeln von Sulfoharnstoff in absolut alkoholischer Lösung; Ausbeute 36—38 p. c. Vf. hatte sich die Aufgabe gestellt, im Anschlusse an die Erlenmeyer'sche Synthese des chlorwasserstoffsauren Guanidins aus Chlorammonium und Cyanamid, aus chlorwasserstoffsaurem Hydroxylamin und Cyanamid das chlorwasserstoffsaure Oxyguanidin darzustellen und dieses einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen. Wennschon ihm der erste Theil seiner Aufgabe geglückt ist, so stiess er doch bei weiterem Verfolg derselben auf so bedeutende Schwierigkeiten, dass er beschloss, ferner die Einwirkung des Cyanamids auf organische Säurehydrate zu studiren. Die Resultate dieser Untersuchung fasst er folgendermassen zusammen:

Das aus chlorwasserstoffsaurem Hydroxylamin und Cyanamid sich bildende chlorwasser-

stoffsaure *Oxyguanidin* ist weder in dieser Form, noch als freie Base erhalten worden, wol ist es aber gelungen, das Platindoppelsalz derselben zu gewinnen. An der leichten Zer setzlichkeit dieses chlorwasserstoffsauren Oxyguanidin-Platinchlorids scheiterten alle weitere Versuche.

Durch Einwirkung von *Säurehydraten auf Cyanamid* gelang es nicht, Cyanamide mi Säureradicalen zu gewinnen, wohl aber zeigte es sich, dass die wasserentziehende Eigen schaft des Cyanamids so energisch ist, dass es *Ameisensäure* in seine Componenten, Kohlen oxyd und Wasser, zu zerlegen im Stande ist, wobei das entstandene Wasser das Cyanami in Harnstoff verwandelt. Dieser Versuch beweist zugleich, dass nur chemisch frei wer dendes Wasser Cyanamid in Harnstoff umzusetzen vermag, da bekanntlich Cyanamid m Wasser längere Zeit sich selbst überlassen, nicht Harnstoff, sondern Dicyandiamid liefer Aehnliche Resultate lieferte auch die Einwirkung des Cyanamids auf *Milchsäure* un *Salicylsäure*, nur spielt bei diesen Reactionen der angewandte Alkohol eine Rolle; ei Molekül des letzteren nämlich erzeugt mit einem Molekül Säure, unter Ausgabe eines Mole küls Wasser, deren Aethyläther; dieses Molekül Wasser tritt an das Cyanamid und liefe Harnstoff. Ein anderes Resultat wurde bei der Einwirkung von Cyanamid auf *Phenol* er zielt. Der bei vielen Reactionen des letzteren deutlich saure Charakter tritt hierbei vol ständig in den Hintergrund, denn es entstand nicht Harnstoff und der Aethyläther de Phenols, sondern Dicyandiamid. Partielle Zersetzung des Cyanamids in Ammoniak wir wohl der Grund dieser Polymerisation gewesen sein. Bei der Einwirkung des Cyanamic auf *Thiacetsäure* entstehen Sulfoharnstoff und Acetylsulfoharnstoff. Der Schmelzpunkt d Sulfoharnstoffes liegt bei 170°, sinkt aber beim nochmaligen Erwärmen auf 149° heral Auch bei diesem Processe zeichnet sich das Cyanamid durch starke Affinität zum na cirenden Schwefelwasserstoff aus.

Ausser den von Reynolds, Maly und Drechsel beschriebenen Doppelsalzen dies Sulfoharnstoffe wurden noch einige neue Verbindungen dargestellt, so von dem Sulfohar stoffe ein neues Platindoppelsalz, ein schwefelsaures Kupfer- und Thalliumdoppelsalz, vo Acetylsulfoharnstoff ein neues Doppelsalz mit schwefelsaurem Kupferoxyd.

Einen näheren Einblick in die Constitution dieser interessanten Doppelverbindunge zu erhalten, ist leider an dem Umstande gescheitert, dass dieselben ungemein zersetzlic sind. (Journ. pr. Ch. [N. F.] **21.** 129—50. Mitte Februar. Leipzig, Kolbe's Labor.)

Ludwig Saarbach, Ueber die *Einwirkung von Phenolen auf halogensubstituirte Fett* (**79.** 328). Fritzsche (**79.** 146 und 772) gewann durch Einwirkung von Phenolnatrium a monochloressigsaures Natron die Oxyphenylessigsäure (= Phenoxacetsäure, Heintz 1859 Von dieser Reaction ausgehend, untersuchte Vf., ob erstens andere Phenole auf Monochlo essigsäure in analoger Weise einwirken, und ob zweitens andere halogensubstituirte Säure von Phenol in derselben Art angegriffen werden. Er prüfte das Verhalten des Thymol Eugenols und Orcins gegen Monochloressigsäure und andererseits des Phenols geg α-Monochlorpropionsäure und Dibrombernsteinsäure. Folgendes sind die Resultate:

Phenol und phenolartige Körper wirken auf halogensubstituirte Fettsäuren im Beisei von Natronlauge derart ein, dass Halogenatome durch Oxy(phenyl- etc.)-radicale erset werden. Es entstehen so neue Säuren von sehr grosser Beständigkeit. Durch Einwirkun von Phenolnatrium auf α-Chlorpropionsäure entsteht *Oxyphenylpropionsäure* nach

$$CH_3.C\left\{\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}COONa + C_6H_5ONa = NaCl + CH_3.O\left\{\begin{matrix}H\\OC_6H_5\end{matrix}\right\}COONa;$$

analog aus Eugenol und Chloressigsäure *die Oxyeugenylessigsäure* und aus Thymol un Chloressigsäure die *Oxythymylessigsäure.*

Eugenol	Oxyeugenylessigs.	Thymol	Oxythymylessigs.
$C_6H_3\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\OCH_3\\OH\end{matrix}\right.$	$C_6H_3\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\OCH_3\\O\left.\begin{matrix}\\CH_2\end{matrix}\right\}COOH\end{matrix}\right.$	$C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\\OH\end{matrix}\right.$	$C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\\O\left.\begin{matrix}\\CH_2\end{matrix}\right\}COOH\end{matrix}\right.$

Zweibasische Alkohole, wie *Orcin*, wirken in analoger Weise: durch Umsetzung mit 2 Mo Monochloressigsäure entsteht die zweibasische *Dioxyorcyldiessigsäure*

$$C_6H_3(CH_3)\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + 2C\left\{\begin{matrix}Cl\\H_2\end{matrix}\right\}COOH + 4NaOH = 2NaCl + 4H_2O + C_6H_3(CH_3)\left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}H_2\\O\end{matrix}\right\}COONa\\C\left\{\begin{matrix}O\\H_2\end{matrix}\right\}COONa\end{matrix}\right.$$

Die Einwirkung des Phenols auf Dibrombernsteinsäure hat kein genügendes Resultat er geben. Sämmtliche hier beschriebene Säuren krystallisiren gut; Kohlensäure wird vo ihnen schon in der Kälte ausgetrieben, die dabei sich bildenden Salze sind nicht meh krystallisationsfähig, einige zerfliessen schon an der Luft. Oxyphenylpropionsäure und D

oxyorcyldiessigsäure ätherificiren sich schon beim Stehen ihrer alkoholischen Lösung. Durch Ueberschichtung der Aether mit Ammoniak entstehen sehr leicht die Amide der Säuren. Auf Oxyphenylpropionsäure wirkt Brom einfach substituirend ein unter Bildung der Monobromoxyphenylpropionsäure. Durch Behandlung mit Salpetersäure entstehen aus Dioxyorcyldiessigsäure zwei isomere Mononitrodioxyorcyldiessigsäuren. (Journ. pr. Chem. [N. F.] **21.** 151—71. Mitte Febr. [Dec. 1879.] Leipzig, Kolbe's Labor.)

P. Giacosa, Ueber das *Salireton.* Versuche, Glykoside auf synthetischem Wege zu erzeugen, führten den Vf. dazu, *Saligenin* u. *Mannit* auf 100° zu erhitzen. Dabei entstand ein neues Condensationsproduct des Saligenins, $C_{14}H_{12}O$, welches Vf. Salireton nennt. Dasselbe entsteht, wenn man statt des Mannits Glycerin oder Methylal nimmt. Seine Bildung erklärt sich nach

$$2C_7H_8O_2 - H_2O - H = C_{14}H_{12}O_3.$$

Die auffallende Erscheinung, dass bei der Bildung des Saliretons ausser Wasser noch Wasserstoff austreten sollte, liess Vf. vermuthen, dass vielleicht in erster Instanz ein Molekül Saligenin zu Salicylaldehyd oxydirt werde, das sich erst dann mit einem zweiten Saligeninmolekül zum Salireton unter Austritt von Wasser vereinigt:

$$\underset{\text{Saligenin}}{C_7H_8O_2} + \underset{\text{Salicylaldehyd}}{C_7H_6O_2} = \underset{\text{Salireton.}}{C_{14}H_{12}O_3} + H_2O.$$

Obgleich nun beim Erhitzen von Saligenin mit Glycerin der Geruch nach Salicylaldehyd nicht wahrnehmbar wurde, so hat Vf. doch äquivalente Mengen Salicylaldehyd und Saligenin genau so wie Saligenin mit Glycerin in kochendem Wasser im zugeschmolzenen Rohre erhitzt. Als nach Verlauf von mehreren Stunden noch immer der Geruch nach Salicylaldehyd wahrnehmbar blieb, wurde das Erhitzen unterbrochen, die Flüssigkeit mit Wasser versetzt und destillirt; mit den Wasserdämpfen ging fast sämmtlicher zugesetzter Salicylaldehyd über, der in der Retorte zurückgebliebene harzige Rückstand wurde mit wenig Wasser ausgekocht und filtrirt. Im Filtrate krystallisirte das Salireton aus, das nach einmaligem Umkrystallisiren rein war und bei 121,5° schmolz. Die Ausbeute an Salireton war jedoch viel geringer als wie durch Erhitzen des Saligenins mit Glycerin oder Methylal. Jedenfalls spielt der Salicylaldehyd, ähnlich wie das Glycerin, nur die Rolle einer Suspensionsflüssigkeit.

Bei 121,5° schmilzt das Salireton, entwickelt bei 140° Gas unter Auftreten eines Geruches nach Salicylaldehyd und ein harziger Körper bleibt zurück. Eine Untersuchung des letzteren lässt die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass derselbe Saliretin, C_7H_8O (?) enthält. Für seine Bildung lässt sich vielleicht die Gleichung

$$\underset{\text{Salireton}}{C_{14}H_{12}O_3} - \underset{\text{Salicylaldehyd}}{C_7H_6O_2} = \underset{\text{Saliretin}}{C_7H_6O}$$

aufstellen. (J. pr. Chem. [N. F.] **21.** 221—27. Mitte Febr. Bern, Nencki's Labor.)

Hans Andreae, Ueber *Nitroortho- und Nitroparazophenetole.* Beim Nitriren des Orthoazophenetols werden zwei isomere Dinitroazophenetole gebildet, während sich aus dem Parazophenetol zwei isomere Trinitroazoxyphenetole und ein Dinitrophenetol erhalten lassen. Die in das Orthoazophenetol eingetretenen Nitrogruppen gestatten die Ueberführung der Azo- in die Hydrazoverbindung, verhindern aber vermöge ihres negativen Charakters die Umwandlung in die isomere Diphenylbase. Es tritt vielmehr die bemerkenswerthe Umsetzung des nitrirten Hydrazophenetols in Dinitroazophenetol und Nitroamidophenetol ein. Letzteres besitzt noch schwach basischen Charakter und bildet gut charakterisirte Salze, während das durch Abspalten der Aethylgruppe daraus erhaltene Nitroamidophenol einen sauren Charakter zeigt. Auffallend ist es, dass bei der Nitrirung des Parazophenetols die Reaction anscheinend so anormal verläuft. Während in der Orthoreihe bei der Nitrirung zwei symmetrische Dinitroazophenetole entstehen, treten in der Parareihe nicht nur drei Nitrogruppen ein, sondern es wird auch die Azogruppe zur Azoxygruppe, ja theilweise, unter vollständiger Aufhebung der Stickstoffbindung, zur Nitrogruppe oxydirt. Dieses Verhalten des Parazophenetols gegen Salpetersäure wird weniger auffallend durch Vergleichung mit den Resultaten, die H. Petriew bei der Nitrirung von Azobenzol und Azotoluol erhielt. Dort wie in dem vorliegenden Falle, treten drei Nitrogruppen ein und wird die Azogruppe oxydirt, ja selbst das dem obigen Dinitrophenetol entsprechende Dinitrobenzol wird gebildet. Dieselben Verbindungen erhielt G. A. Schmidt in ähnlicher Weise. Es verhält sich also das Parazophenetol den Azoderivaten der Kohlenwasserstoffe bei der Nitrirung analog, während das Orthoazophenetol ein abweichendes Verhalten zeigt.

Es bedarf noch einer grossen Menge von Arbeiten, bis die Reactionen der Ortho- und Paraderivate genügend bekannt sein werden, um die Gesetze, nach denen sie verlaufen, fixiren zu können und Vf. ist augenblicklich mit der Fortsetzung dieser Untersuchungen beschäftigt. (Journ. pr. Ch. [N. F.] **21.** 318—41. Ende Februar. Dresden, Polytechnicum.)

M. Förster, Ueber die *äthylirten Orthoamidophenetole und Orthoamidophenole*. (Journ. pr. Ch. [N. F.] **21**. 341—75. Ende Februar. Dresden, Polytechnicum.)

Ch. Rudolph, Ueber o-*Nitrobenzaldehyd*. Mit nascirendem Wasserstoff (Zinn und HCl) giebt derselbe das krystallisirte salzsaure Salz der Base $C_6H_4<^{N}_{CH}>$; mit $SnCl_2$ und HCl die monogechlorte Base C_7H_4ClN. (Ber. Chem. Ges. **13**. 311—12. 8. März. [16. Febr.] Göttingen.)

P. Phillips Bedson, Derivate der *Phenylessigsäure*. (Journ. Chem. Soc. **37**. 90—101. C.-Bl. **80**. 130.)

A. Schultz, Ueber die *antiseptischen Wirkungen der Salicylsäure*. Gegen die Versuche von E. v. Meyer und H. Kolbe (**75**. 537) durch welche dargethan wurde, dass in der Bierwürze Stoffe enthalten sein müssen, welche Salicylsäure binden und dieselben so der Hefe gegenüber unwirksam machen, hat W. Hempel (**76**. 147) Widerspruch erhoben. Dies hat den Vf. veranlasst, einige Versuchsreihen auszuführen, um zu erkennen, welche Art von Stoffen und in welchem Grade solche die Salicylsäure zu binden vermögen. Er hat in drei Versuchsreihen einmal stickstoffhaltige organische Körper, sodann Salze organischer und endlich Salze anorganischer Säuren in wässriger Lösung mit Salicylsäure zusammengebracht und durch Ausschütteln mit Aether die Menge der freien und die der gebundenen, erst durch Salzsäure in Freiheit gesetzten Salicylsäure bestimmt. Von den stickstoffhaltigen Substanzen (Asparagin, Amygdalin, Allantoïn, Harnstoff, Albumin, Gelatin) wurde je 1 g in 100 ccm Wasser und darin 1 g Salicylsäure gelöst (weinsaure Aepfelsäure, phosphorsaure, salpetersaure, Alkali- und Kalksalze, Chloride etc.) wurden 8 g ebenfalls in 100 g Wasser gelöst und dazu 3 g Salicylsäure gesetzt. Die erkalteten Flüssigkeiten schüttelte man in gleicher Weise einmal mit 500 ccm Aether und bestimmte die von diesem aufgenommene Menge Salicylsäure, welche sich demnach in freiem Zustande in Lösung befunden hatte. Ergab sich ein Deficit an Salicylsäure, so wurden die Flüssigkeiten nach Zusatz von 1 ccm 30 p. c. Salzsäure noch einmal mit 500 ccm Aether geschüttelt und die Quantitäten der extrahirten Salicylsäure bestimmt, und so die Menge der chemisch gebundenen Salicylsäure ermittelt. Es ergab sich folgendes:

Von den angewandten Stickstoffverbindungen sind nur Harnstoff und Gelatine im Stande, sich mit einem Theil der Salicylsäure zu vereinigen, ersterer wohl vermöge seiner basischen Eigenschaften. Was das Bindungsvermögen der Salze gegenüber der Salicylsäure anlangt, so sind es nach Schultz namentlich die Natron- und Ammonsalze solcher Säuren, welche schwächere Affinitäten äussern, als die Salicylsäure. Fast allen Kaliverbindungen, sowie den Kalksalzen geht höchst auffallender Weise die Eigenschaft ab Salicylsäure zu binden: ein Verhalten, welches wohl der Bestätigung bedarf. Vf. theilt schliesslich noch einen Versuch mit, welcher den Beweis liefert, dass die von phosphorsaurem Natron gebundene Salicylsäure auch durch Schütteln mit einem grossen Ueberschusse von Aether nicht vollständig entzogen wird.

Der zweite Theil der Arbeit enthält Versuche über die gährungshemmende Kraft der Salicylsäure, sowie einiger anderer antiseptisch wirkender Substanzen (Thymol, Zimmtsäure, schweflige Säure). Die Zahlen, welche ausdrücken, wie viel Salicylsäure ein bestimmtes Quantum Hefe zu tödten vermag, welche also die gährungshemmende Kraft der Salicylsäure illustriren, sind in Bezug auf die Menge der vernichteten Hefe noch grösser, als die früher von H. Kolbe und E. v. Meyer ermittelten; die vom Vf. gefundenen Zahlen wachsen aber in ähnlichem Verhältnisse und zeigen unter einander ähnliche Beziehungen wie jene; die Verschiedenheit der Resultate ist wohl lediglich auf die Qualität der Hefe zurückzuführen.

Von Interessse ist noch der vom Vf. gelieferte Nachweiss, dass auch im Moste Substanzen enthalten sind, welche Salicylsäure in geringer Menge binden und unwirksam machen. (Journ. pr. Chem. [N. F.] **21**. 380—82. Ende Februar.)

L. Balbiano, *Amide* und *Anilide der β-Oxybuttersäure*. β-Chlorbuttersäure wurde mit Ammoniak erhitzt, das Product durch Platinchlorid in die Verbindung $PtCl_4(CH_3-CHNH_2.HCl-CH_2-CONH_2)_2$, und dieses durch Kali in die freie Base, das *β-Amidobuttersäureamid*, umgewandelt. Mit Anilin (statt H_3N) entsteht das entsprechende *β-Amidobuttersäureanilid*, deren Chlorhydrat

$$CH_3-CH.NH.C_6H_5.HCl-CH_2-CO.NH.C_6H_5$$

ist; daneben β-*Butyranilbetaïn*

$$\underbrace{CH_3-CH.NH_2.C_6H_5-CH_2-COO}$$

und die damit isomere *β-Anilobuttersäure*

$$CH_3-CH.NH.C_6H_5-CH_2-COOH.$$

(Ber. Chem. Ges. **12**. 312—14. 8. März. [16. Febr.] Turin u. Alessandria.)

Francis R. Japp, Ueber α- und β-*Phenanthrencarbonsäure* und *Bemerkungen* über die *Constitution des Phenanthrens*. (J. Chem. Soc. **37**. 83—90. C.-Bl. **80**. 102.)

Jungfleisch, Ueber die *Chinaalkaloide.* Forts. v. S. 150. Cinchonin, Cinchonidin, Cinonicin, deren Darstellung, Reactionen, Salze. (Journ. Pharm. Chim. [5] 1. 201—212. ärz 1880.)

7. Analytische Chemie.

W. H. Perkin, *Analyse stickstoffhaltiger organischer Körper.* (J. Chem. Soc. **37.** 1—24. C.-Bl. **80.** 108.)

G. Lechartier, *Bestimmung der organischen Substanzen im Trinkwasser.* (Ann. Ch. ys. [5.] **19.** 257—70. C.-Bl. **79.** 570.)

P. Spica, Ueber eine Methode, um *Stickstoff, Schwefel und ein Halogen in organischen bstanzen zu gleicher Zeit nachzuweisen.* Die Substanz wird mit Kali geschmolzen, die hmelze in wenig Wasser gelöst, ein Tropfen davon mit Silberblech auf Schwefel, ein derer mittels der Berlinerblaubildung auf Stickstoff geprüft. Bei Abwesenheit beider nn direct mittels Silbernitrat auf Halogen geprüft werden. Im anderen Falle erhitzt n mit etwa dem halben Volumen Schwefelsäure ein bis zwei Minuten lang. Wie directe rsuche gezeigt haben, werden hierbei Schwefelwasserstoff und Blausäure vollständig ent- nt, nicht aber die Wasserstoffsäuren der Halogene, welche auch nach 5 Minuten langem hitzen noch nachweisbar waren. (Gazz. Chim. Ital. **9.** 574—75. December 1879. lermo.)

R. Böttger, *Höchst empfindliche Reaction auf Mangan.* Erhitzt man chemisch reines orsaures Kali bis zur Sauerstoffentwickelung und fügt dann die Probe hinzu, so entsteht i Gegenwart der geringsten Spur Mangan rosenrothe Färbung. (Tagebl. d. Natf.-Vers. Baden-Baden 1879. 193.)

Alex. E. Haswell, Ueber **Volhard's** *Titrirung des Mangans mit übermangansaurem ali.* Vergl. **79.** 812. Volhard machte die Beobachtung, dass bei dem Guyard'schen Ti- verfahren, das bekanntlich auf der Wechselwirkung des Manganoxyduls und der Ueber- ngansäure des Chamäleons nach folgender Gleichung: $3MnO + Mn_2O_7 = 5MnO_2$ be- t, je nach Umständen wechselnde Mengen Manganoxydul, von dem Hyperoxyde gebun- , der oxydirenden Wirkung der Uebermangansäure entzogen werden und daher das rfahren auf unrichtiger Grundlage beruht, dass aber bei Gegenwart von Kalk-, Magne- -, Baryt- oder Zinkoxydsalzen die Reaction genau nach obiger Gleichung verläuft, indem es der Oxyde der angeführten Salze, sich mit dem Hyperoxyde vereinigend, der Man- nit ($MnO_2\,{}^1/_{10}\,RO$) bildenden Neigung des Hyperoxydes Genüge leistet und sämmtliches nganoxydul zur Oxydation durch Permanganat frei lässt.

Versetzt man eine verdünnte, auf etwa 100° erwärmte Manganoxydulsalzlösung mit igen Tropfen Zinksulfatlösung, die selbstverständlich für sich allein durch einen Tropfen rmanganattiter bleibend rosa gefärbt werden muss, und lässt die Chamäleonlösung unter htigem Umschütteln tropfenweise der Manganlösung zufliessen, so beobachtet man die sscheidung des braunen, Zinkoxyd haltigen Hyperoxydes in Form grosser, sich zusam- nballender Flocken, die sich rasch von der darüber stehenden, nach Ausfällung allen ngans wasserklaren, schwach rosa gefärbten Flüssigkeit trennen. Verschwindet die safarbe der klaren Lösung bei längerem Stehenlassen und wiederholtem Erwärmen auf)° nicht mehr, so war die Reaction beendet und sämmtliches in der Lösung enthaltene ngan als Hyperoxyd gefällt. Aus den verbrauchten Cubikcentimeter Permanganattiter st sich bei Kenntniss des Titers die Manganmenge leicht berechnen. Volhard giebt n Permanganattiter eine solche Concentration, dass 1 ccm 2 mg Mangan anzeigt, und t daher 3,883 g übrmangansaures Kali in Krystallen zu 1 l Wasser. Die auf Mangan titrirende Lösung soll nicht mehr wie 0,25 p. c. Mangan enthalten.

Im Allgemeinen beschleunigen Concentration und Wärme die Bildung und Ausschei- ng des Hyperoxydes, Verdünnung und Säurezusatz verzögern die Reaction, obschon auch r namentlich in Bezug auf Concentration die Grenzen nicht enge gezogen sind. Das säuern mit Salpetersäure (Schwefelsäure verzögert die Ausscheidung, Salzsäure ist selbst- ständlich ausgeschlossen), bezweckt, die störende Wirkung kleiner Mengen organischer bstanzen, wie sie beim Filtriren aus dem Filtrirpapiere in die Lösung gelangen können d welche die rasche Trennung des Niederschlages von der Lösung verhindern, unschäd- zu machen.

Von den das Mangan gewöhnlich begleitenden Metallen übt nur das Eisen, in grös- er Menge vorhanden, einen nachtheiligen Einfluss aus. In der angesäuerten Lösung d kleine Mengen von Eisenoxydsalzen ohne allen störenden Einfluss; in der neutralen sung aber verhindern sie die Abscheidung des Niederschlages, so dass sich die Farbe Lösung nicht beurtheilen lässt. Unerlässlich für die maassanalytische Bestimmung Mangans ist daher die vorherige Entfernung des Eisenoxydes, und es ist Volhard ge- gen, hierfür ein die üblichen Trennungsmethoden weitaus übertreffendes Verfahren zu mitteln. In Wasser aufgeschlämmtes Zinkoxyd (durch Glühen des Zinkweisses des Han- s fällt aus kalten, Manganoxydul haltigen Eisenoxydlösungen sämmtliches Eisenoxyd

vollständig und vollkommen von Mangan frei als dichtes, sich rasch absetzendes, Zinkoxy haltiges Hydroxyd. Die Trennung der beiden Metalle ist eine so vollständige, rasch u leicht ausführbare Operation, dass durch sie die verbesserte Volhard'sche Mangantitrir geeignet wird, alle bisher üblichen gewichts- und maassanalytischen Bestimmungsmethod des Mangans mit Vortheil zu ersetzen.

Volhard hat einige Titerstellungen nach verschiedenen Methoden verglichen und g funden, dass keine derselben dem Zwecke der genauen Bestimmung derselben vollkomm entspricht. Er gründete nun aus dem Verhalten des Chamäleons gegenüber mit Salzsäu angesäuertem überschüssigen Jodkalium seine jodometrische Titerstellung des Permang nates. Wird eine mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Jodkaliumlösung mit übermanga saurem Kali versetzt, so wird augenblicklich das Jodäquivalent des wirksamen Sauersto im Permanganat frei, vorausgesetzt, dass Jodkalium vorwaltet, was daran zu erkennen i dass die braune Lösung kein Jod fallen lässt. Das in Freiheit gesetzte Jod wird da auf bekannte Weise mit unterschwefligsaurem Natron gemessen. Zur Ausführung verdün man 10 ccm einer 5procent. Jodkaliumlösung mit 150 bis 200 ccm Wasser, säuert mit bis 5 Tropfen reiner Salzsäure an und lässt dann 20 ccm der Permanganatlösung un Umrühren zufliessen. Das frei gewordene und in Lösung befindliche Jod titrirt man m dem entsprechenden Hyposulfittiter.

Um das Mangan in Eisen und Stahl maassanalytisch zu bestimmen, werden die Meta späne zweckmässig in einem Gemische von 3 Vol. verdünnter Schwefelsäure (1,13 sp Gew.) und 1 Vol. Salpetersäure (1,4 spec. Gew.) gelöst und im Wasserbade zur Trock eingedampft. Bei Kohlenstoff reichem Roheisen wird der Rückstand in Salzsäure u Wasser gelöst und filtrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert, eingedampft und Sandbade bis zur Entwickelung von Schwefelsäuredämpfen abgedampft, wobei mit d Zersetzung der Nitrate die vollständige Oxydation der etwa in Lösung übergegangen Kohlenstoffhaltigen Substanzen stattfindet. Bei dem an Kohlenstoff ärmeren Stahle e fällt die Filtration und kann die Lösung (in einem Schwefelsäure-Salpetersäure-Gemisch nach dem Eintrocknen im Wasserbade unmittelbar schwach geröstet werden. Der Rüc stand wird mit Salpetersäure digerirt, in der Wärme in Wasser gelöst und in einem Me kolben gespült. Den Säureüberschuss neutralisirt man mit Manganfreiem Aetznatron od kohlensaurem Natron und fällt nun das Eisenoxyd mit in Wasser aufgeschlämmtem Zin oxyde. Man setzt so lange unter Umschütteln Zinkoxyd zu, bis die zuerst dunkle Far des basischen Eisenoxydsalzes gerinnt und die darüber stehende Flüssigkeit milchig trü erscheint. Nach erfolgter Fällung wird bis zur Marke mit Wasser verdünnt, einige M nuten absitzen gelassen und dann die Lösung durch ein trocknes Filter filtrirt. Eine äh liche Behandlung erfahren die auf Mangan zu prüfenden Eisenerze, wobei ein Abfiltrir der ausgeschiedenen Kieselsäure unnöthig ist.

Von dem Filtrate misst man 50 oder 100 ccm in ein Kochkölbchen, säuert mit eine Tropfen Salpetersäure an und erwärmt auf etwa 100°. Nach Entfernung von der Flamm lässt man den Permanganattiter unter tüchtigem Umschütteln tropfenweise zufliessen. S bald die Lösung nach kurzem Absitzenlassen schwach rosafarbig erscheint, erwärmt ma nochmals, schüttelt mehrmals um und beobachtet, ob nun die Farbe, das Ende der Rea tion kennzeichnend, nicht mehr verschwindet. Wurde nicht zu stark angesäuert, so läs sich eine Titrirung in etwa 15 Minuten beenden. Dabei ist zu beachten, dass ein Säur überschuss die Endreaction ausserordentlich verzögert; in einem Falle war die Rosafar erst nach 24 Stunden verschwunden. Vf. hat wiederholt, ohne anzusäuren, titrirt, und ga übereinstimmende Resultate erlangt. Offenbar war das Filtrat frei von organischen Su stanzen gewesen. Jedenfalls ist mit dem Ansäuern grosse Vorsicht geboten; nach d Vf's. Erfahrung genügt ein Tropfen Salpetersäure auf 100 ccm der zu titrirenden Lösu vollkommen, um allen störenden Einflüssen zu begegnen. Bei gehöriger Berücksichtigu dieses Umstandes lässt sich das Mangan nach dieser Methode in verhältnissmässig kurz Zeit volumetrisch bestimmen.

Verf. hat eine Reihe massanalytischer Bestimmungen ausgeführt, welche zeigen, da die Volhard'sche Methode der besten gewichtsanalytischen Bestimmungsmethode gleic kommt. (Pol. J. **235**. 387—91. Anf. März. Wien.)

C. **Roessler**, Ueber eine neue *massanalytische Bestimmungsmethode des Mangans u des Cobalts.* Nach wiederholter Prüfung dieser bereits früher (**79**. 427) besprochen Methode, zu welcher er auch eine Anzahl Erze und Hüttenproducte heranzog, in dene der Gehalt bereits von anderer Seite festgestellt war, glaubt Vf. behaupten zu können, da die damit gewonnenen Resultate hinsichtlich ihrer Genauigkeit hinter denen nicht zurüc stehen, welche man durch eine exact ausgeführte Gewichtsanalyse erhält. Er giebt ei genaue Beschreibung des Ganges der Untersuchung. (Lieb. Ann. **200**. 323—40. 31. Ja [Sept. 1879.] Darmstadt.)

G. **Papasogli**, *Unterscheidung von Cobalt und Nickel.* Taucht man in die Lösu eines Nickelsalzes in Cyankalium einen Zinkstreifen, so tritt unter Gasentwickelung ei rothe Färbung der Lösung auf. Bei Cobaltsalzen ist dies nicht der Fall, und es lass

auf diese Weise selbst kleine Mengen Nickel neben viel Cobalt erkennen. Leitet man 1 galvanischen Strom durch die Lösung, so tritt am negativen Pole dieselbe Erscheinung (Gaz. Chim. Ital. **9.** 509—13 Dec. [August] 1879. Florenz.)

Jüptner, *Erkennung des Quecksilbers.* Hierzu benutzt Vf. das Quecksilberjodid HgJ_2, hes bekanntlich dimorph ist und in gelben rhombischen Krystallen, sowie in scharlach-en Quadratoctaëdern erscheint. Letztere Modification, in welcher das Quecksilberjodid h Bildung auf nassem Wege erhalten wird, welche auch beim Berühren der gelben, h Sublimation erhaltenen Krystalle plötzlich aus diesen entsteht, besitzt die höchst akteristische Eigenthümlichkeit, im Lichte der Natronflamme (z. B. durch Bestreuen Dochtes einer Weingeistlampe mit Kochsalz erhalten) völlig weiss zu erscheinen. Um über den Einfluss farbiger Beleuchtung auf das Aussehen von Pigmenten einiger-sen zu unterrichten, betrachtete er eine Reihe von gelben, rothen, grünen und blauen stoffen bei Natrium- und Lithiumbeleuchtung und fand, dass keiner derselben davon eeinflusst wird, wie das Quecksilberjodid. Es bildet daher dieses Verhalten ein eres Erkennungsmittel des Quecksilbers. (Oest. Z. **28.** 92. 14. Febr. [4. Januar.] Wien.)

Ad. Andrée, Studien über den *Farbstoff der Wein- und Heidelbeeren,* sowie über die *tliche Färbung der Rothweine.* (Arch. Pharm. [3.] **16.** 90—112. Münder a/Deister. Februar.)

E. Pflüger, Ueber die *quantitative Bestimmung des Harnstoffes.* Vf. hat durch um-ende Versuche festgestellt, dass die Liebig'sche Methode der Titrirung des Harnstoffes Mercurinitrat Fehler bis zu 14 p. c. geben kann, und zeigt dann wie man zu verfahren um richtige Resultate zu erhalten. (Pflüger's Arch. **21.** 248—86. Ende Febr. Bonn.)

Battandier, *Bestimmung des Zuckers mit ammoniakalischer Kupferlösung.* Anwendung Pavy'schen Verfahrens (**79.** 406) zur Bestimmung des Zuckers im Harn. (Journ. Pharm. 1. [5.] **1.** 221—22. März.)

V. Griessmayer, Bestimmung des *Glycerins im Bier.* Für dunkle Biere giebt V. ssMAYER im Bierbrauer, 1880 S. 61 folgendes abgeändertes Verfahren zur Bestimmung Glycerins an (**78.** 235): 100 ccm Bier werden mit 5 g Magnesiahydrat im Wasserbade ichtig bei etwa 75° abgedampft. Bevor der Rückstand völlig trocken ist, wird er mit em absolutem Alkohol verrieben, dieser abfiltrirt und der Rückstand nochmals mit em Alkohol ausgewaschen. Das Filtrat wird mit dem 3,5 fachen Volumen absoluten ner versetzt, so dass sich Maltose und Parapepton ausscheiden; dann lässt man das at etwa 12 Stunden zur Verdunstung des Aethers stehen. Die zurückbleibende alko-che Lösung bringt man in eine gewogene Glasschale, verdunstet auf dem Wasserbade Syrup und lässt dann im luftverdünnten Raume 12 bis 24 Stunden trocknen. Der stand wird mit etwa 20 ccm absolutem Alkohol ausgezogen, die vom abgeschiedenen estearin, Malzfett u. dgl. abfiltrirte Lösung nebst den zum Nachwaschen verwendeten m absoluten Alkohol auf dem Wasserbade eingedampft, unter der Luftpumpe ge-net und als Glycerin gewogen. Für helle, an Parapepton arme Biere nimmt man nit Magnesiahydrat eingedickte Masse mit absolutem Alkohol auf, filtrirt, dampft das at zum Syrup ein, trocknet unter der Luftpumpe, setzt nun eine Mischung von 1 Thle. luten Alkohol und 1 Thle. Aether zu, rührt heftig mit dem Glasstabe um, filtrirt durch ganz kleines Filter, wäscht mit der gleichen Mischung nach, dampft sorgsam ein und det den Process unter der Luftpumpe. (Bierbrauer, 1880. 61; Polyt. Journ. **235.** 408. März.)

A. Stutzer, Beitrag *zur Kenntniss der Proteïnstoffe.* Mit Kupferoxydhydrat lassen die Proteïnstoffe der Pflanzen von anderen N-haltigen Verbindungen (Amygdalin, So-, Leucin, Tyrosin, Asparagin, Alkaloide, Senföle, Nitrate, Ammoniaksalze) trennen u. titativ bestimmen. Näheres über die Methode soll nächstens bekannt gemacht werden. vom Vf. untersuchten Proteïnstoffe lassen sich durch Einwirkung von saurem Magen- (Pepsin und Salzsäure) in zwei Körper, resp. in zwei Gruppen von Körpern trennen. ilden sich einerseits die bekannten Zersetzungsproducte der Eiweissstoffe, die löslichen one, Acidalbuminate etc., während andererseits ein genau begrenzter Theil vollständig rdaulich bleibt. Dieser letztere scheint neben Stickstoff auch Phosphor zu enthalten eine dem Nucleïn nahe stehende Verbindung zu sein. (Ber. Chem. Ges. **13.** 251. 23. Febr. Bonn, landw. Vers.-Stat.)

Victor Schwartz, Beiträge zum *forensisch-chemischen Nachweise von Blut in Flüs-iten, Harn, Zeug und Erden.* (Pharm. Z. für Russland **19.** 33 und folgde. Jan. und . Dorpat.)

H. Hager, *Zur Prüfung des Jodkaliums, Bromkaliums und der Bromwasserstoffsäure. liger Nachweis von Chlor, Jod und Brom.* Der vom Vf. empfohlenen Methode liegt ndes Verhalten der drei Haloide des Silbers zu Grunde. Es sind bei mittlerer Tem-ur Silberjodid fast unlöslich in 10 p. c. Aetzammon, Silberbromid und Silberchlorid darin löslich, Silberbromid und Silberjodid unlöslich in kalter 15—17 p. c. Ammon-onatlösung, Silberchlorid dagegen löslich in Ammoncarbonatlösung. In Betreff der ung des Kaliumbromids auf einen Gehalt an Kaliumjodid hat Vf. in seinem Commentar

im Gegensatze zu der von der Ph. vorgeschriebenen Folgendes angegeben: „Die der Pra am meisten convenirende Prüfungsmethode ist die folgende: Man reibt 5—6 der gut durc schüttelten Krystalle des Bromkaliums (weil sich das Chlorkalium nicht gleichmässig den Bromkaliumkrystallen vertheilt findet) in einem Porcellanmörser zu einem Pulver u löst 0,1 g dieses Pulvers in 10 bis 11 ccm Aetzammon (von 10 p. c.), giebt dazu mitt eines Glasstabes nur einen Tropfen der Silbernitratlösung und schüttelt um. Eine b Umschütteln nicht verschwindende Trübung ist Jodsilber. Die Reaction ist ausreiche scharf und nur höchst entfernte Spuren Jodkalium werden dadurch nicht angezeigt.“ Di entfernten Spuren Jodkalium, etwa $^1/_{2000000}$, wird man wohl zulassen können, so lange von Jod total freies Brom im Handel eine Seltenheit ist.

In Betreff der von der Pharm. angegegebenen Prüfung auf Chlorkalium bemerkte im Commentar: „Die dritte Reaction ist eine sehr scharfe und zeigt selbst sehr kle Spuren Chlor an. Wenn die Pharmakopöe im Kalibicarbonat starke Spuren Chlorkali zulässt und sie damit den praktischen Verhältnissen Rechnung trägt, so musste sie a die Spuren Chlor im Bromkalium zulassen, denn es konnte ihr die Verwendung des K bicarbonats zur Bromkaliumbereitung nicht unbekannt gewesen sein. Obgleich ein chl freies Bromkalium im Handel eine besondere Seltenheit, und damit die betreffende For rung der Pharmakopöe und das von ihr vorgeschriebene Reactionsverfahren hinfällig ist et

Das Kaliumchlorid nachzuweisen, wurde angegeben, eine kleine Menge des Kaliu bromids zu zerreiben, davon 0,1 g zu nehmen, in Wasser zu lösen, mit Silbernitrat v ständig zu zersetzen, den ausgewaschenen Niederschlag mit Ammoncarbonatlösung mehr Minuten zu maceriren, zu filtriren und das Filtrat mit Salpetersäure zu übersättigen. Gegenwart von gelöstem Silberchlorid findet eine starke, die Durchsichtigkeit völlig hebende Trübung statt. Bei Gegenwart von Silberbromid allein trete eine schwache Op escenz ein. Dieser letztere Umstand ist insofern ein irrthümlicher, als Silberbromid Ammoncarbonatlösung bei mittlerer Temperatur total unlöslich ist, zumal wenn die Amm salzlösung aus verwittertem Ammoncarbonate bereitet wurde. Selbst beim Erwärmen auf 40° C. war eine Lösung nicht wahrzunehmen.

Die Prüfung des Kaliumbromids auf einen Gehalt an Kaliumchlorid ist also folgen Man löst 0,1 Kaliumbromid, entnommen einer grösseren Menge zerriebenen Kaliumbromi in 2—3 ccm Wasser und versetzt mit einer Lösung von 0,16 Silbernitrat in 3—4 c Wasser (die vollständige Zersetzung des Bromids ist unumgänglich nothwendig). N geschehener Mischung giebt man 10 bis 12 ccm Ammoncarbonatlösung dazu und schüt öfters während einer Maceration von circa 10 Minuten um. Dann wird filtrirt. Sollte erste Filtrat trübe ablaufen, so wird es in das Filter so oft zurückgegossen, bis es t klar abtropft. Man bedarf nur 3—4 ccm des Filtrats, welches man mit Salpetersä tropfenweise bis zur Uebersättigung versetzt. Lag nur Bromid vor, so bleibt das Filt klar, bei Gegenwart von Silberchlorid wird es je nach der Menge desselben opalescir bis milchig trübe erscheinen.

Bromwasserstoffsäure kann in ähnlicher Weise auf eine Verunreinigung mit Salzsä geprüft werden. Es genügen 2- 3 Tropfen der Säure, 7—10 Tropfen Silbernitratlösu und dann Zusatz von circa 10 ccm Ammoncarbonatlösung, Schütteln, Maceriren, Filtri und Uebersättigen mit Salpetersäure. (Pharm. C.-H. **21.** 85—87. 11. März.)

8. Technische Chemie.

Alfr. Reiche, *Extraction der Maisstärke*, Darstellung eines reinen *Maismehles* u Vervollkommnungen in der *Fabrication der Glykose*. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **1.** bis 144. Febr.)

J. Kjeldahl, Ueber die *Diastase*. Untersuchungen 1. Ueber den Einfluss der an wandten Menge von Diastase auf die Production des Zuckers; 2. Einfluss der Tempera auf die Zuckerausbeute; 3. Einfluss der Versuchsdauer auf die Zuckerausbeute; 4. Ue das Messen der Fermentkraft. (Polyt. Journ. **235.** 379—87. Brauerei Carlsberg Kopenhagen.)

Emanuel Wurm, Ueber Essigbildung mittels *Bacterien*. Vf. hat Versuche angest die es ausser Zweifel lassen, dass die Essigbildung unter Aussaat des Essigpilzes (Ba rium Mycoderma, Cohn) an Lebhaftigkeit gewinnt. Er hat die Bedingungen festzustel gesucht, deren Einhaltung die Ausführung im Grossen ermöglichen. (Polyt. Journ. 2 225—32. Ende Februar.)

Joseph Maria Eder, Ueber das *oxalsaure Eisenoxydulkali und seine Verwendung Entwickler* (vergl. S. 112 u. 120). 1 Vol. reiner Eisenvitriollösung (1 : 3) wird mit 3 einer Lösung von neutralem oxals. Kali (1 : 3) vermischt und die entstandene tiefr Lösung mit 2 bis 20 Tropfen Bromkaliumlösung (1 : 10) für 100 ccm der ersteren verse In diesem Zustande ist die Lösung zur Entwickelung der Bromsilberplatten, nament der jetzt allgemein gebräuchlichen Gelatineplatten, geeignet. Der Bromkaliumzusatz di dazu, die Verschleierung des Bildes zu vermeiden; zu viel davon hemmt den Entwic

lungsprocess. Ein Haupterforderniss für das Gelingen der Entwickelung ist die schwach saure Reaction der Lösung; alkalische Reaction würde Schleier erzeugen, stark saure Reaction verursacht das Auskrystallisiren von oxalsaurem Eisenoxydul. Der Eisenoxalat-Entwickeler wirkt auch noch bei einer 2- bis 10- und 20fachen Verdünnung mit Wasser, wird aber durch die Verdünnung in seiner Lösung geschwächt. An der Luft verdirbt er in 2 bis 3 Tagen, weil er sich oxydirt und dabei smaragdgrüne Krystalle von oxalsaurem Eisenoxyd-Kali ausscheidet. In ganz vollgefüllten, wohl verkorkten Flaschen hält er sich dagegen unbegrenzt lange.

Der nach dieser Methode dargestellte Eisenoxalat-Entwickeler kommt nicht nur dem alkalischen Pyrogallus-Entwickeler gleich, sondern übertrifft ihn sogar in Bezug auf die Reinheit und Brillanz der damit entwickelten Negative; er ist viel leichter als der letztere zu handhaben und sowohl für Porträts als Landschaften mit Vortheil verwendbar. In der That wird er in neuester Zeit vielfach mit bestem Erfolge angewendet. Gegenwärtig bringt auch Schuchardt in Görlitz einen nach den obigen Angaben gemischten Eisenoxalat-Entwickeler mit 0,1 p. c. Bromkalium in den Handel.

Der Eisenoxalat-Entwickeler kann oftmals hinter einander benutzt werden. Beim Gebrauche wird er in eine Tasse oder Cüvette gegossen u. die Trockenplatte einfach hineingelegt. Das Bild ist nach 2 bis 5 Minuten entwickelt. In dieselbe Lösung kann man eine zweite, dritte und zwölfte Platte legen und auf diese Weise viele Platten hinter einander entwickeln, was bekanntlich beim alkalischen Pyrogallus-Entwickeler unmöglich ist, denn dieser muss für jede Platte frisch gemischt werden.

Da der Eisenoxalat-Entwickeler ein wenig kostspieliger als der alkalische Pyrogallussäure-Entwickeler ist, so war man namentlich in England darauf bedacht, ihn zu regeneriren, aber ohne Erfolg. Digestion mit Eisendraht, Zinkeisen u. dgl. ist nutzlos. Es gelang dem Vf. aber, diese Aufgabe befriedigend zu lösen, indem er zwar nicht den ganzen Eisenoxalat-Entwickeler, wohl aber den werthvolleren Bestandtheil desselben, nämlich das oxalsaure Kali, aus der alten Lösung auf einfache Weise wiedergewann. Der alte Entwickeler wird (sammt dem grünen Krystallbodensatz) erwärmt und die Lösung mit einer concentrirten Potaschelösung so lange versetzt, bis eine Probe davon mit der letzteren keinen Niederschlag mehr giebt. Das Filtrat von dem Eisenoxyd-Niederschlag enthält keine berücksichtigenswerthen Mengen Eisen mehr und besteht aus einer hinlänglich reinen Lösung von oxalsaurem Kali, welche mehr oder weniger überschüssige Potasche enthält. Man versetzt mit Oxalsäure bis zur schwach sauren Reaction und prüft jetzt mit dem Aräometer, ob die Concentration der Lösung noch die richtige (8° B.) ist; wenn sie zu verdünnt ist, so kann dies leicht durch einen Zusatz von krystallisirtem neutralem oxalsaurem Kali corrigirt werden.

Auf je 100 ccm dieser Kaliumoxalat-Lösung werden 7—8 g krystallisirter Eisenvitriol hinzugefügt; Bromkalium wird nicht mehr zugesetzt. Bei wiederholter Regeneration häuft sich schwefelsaures Kali an, von welchem man durch Krystallisation trennen kann, da es relativ schwer löslich ist. (Polyt. J. **235**. 376—79. Anfang März. [Jan.] Wien.)

Ueber das Glycyrrhizin,

von

J. Habermann.

In seiner ersten Abhandlung über das Glycyrrhizin (**79**. 298) hat Verf. eine Fortsetzung der Arbeit über verschiedene Spaltungsproducte der Glycyrrhizinsäure, sowie über einen anderen Bestandtheil der Süssholzwurzel für die nächste Zeit in Aussicht gestellt. Die Vollendung der Arbeit bot indessen grössere Schwierigkeiten, als nach den damaligen Erfahrungen zu vermuthen war. Die mitzutheilenden Resultate sind deshalb in mannigfacher Beziehung nicht durchaus befriedigende, besonders weil es trotz aller aufgewendeten Mühe nicht gelingen wollte, die in der Süssholzwurzel aufgefundenen Stoffe und deren Zersetzungsproducte auf wohl charakterisirte Substanzen des chemischen Systemes zu beziehen.

Indessen ist das Mitzutheilende geeignet, Manches zu berichtigen und es sollen in Folgendem darum zunächst die Zersetzungsproducte der Glycyrrhizinsäure und verschiedene Derivate dieser Zersetzungsproducte beschrieben

werden und darauf die Beschreibung einiger Körper folgen, welche neb glycyrrhizinsaurem Ammon im käuflichen Glycyrrhizin aufgefunden werd

Zersetzungsproducte der Glycyrrhizinsäure.

Die Spaltbarkeit des Glycyrrhizins durch Kochen mit verdünnten Mi ralsäuren wurde zuerst von GORUP-BESANEZ constatirt (Ann. Chem. **118.** 2 Nach ihm zerfällt das nach der etwas modificirten Methode von LADE d gestellte Glycyrrhizin beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder verdünn Schwefelsäure in ein braungelbes Harz, das Glycyrretin und gährungfähig Zucker. Die Spaltbarkeit konnte Vf. nun auch bei der von ihm dargestell Glycyrrhizinsäure und deren Salzen constatiren.

Zur Spaltung wurde zunächst saures glycyrrhizinsaures Ammon von m lichster Reinheit angewendet und der Process so ausgeführt, dass je 1 g Verbindung in 50 ccm Wasser in einem Kölbchen unter Erwärmung ge und erst nach vollendeter Lösung 1—1,5 g Schwefelsäure hinzugefügt wu Die Lösung bildete nach dem Zusatze der Schwefelsäure eine hellweinge schwach opalisirende Flüssigkeit, welche sich beim Erwärmen bis zum ginnenden Kochen vollständig klärte, um sich sodann 4—5 Minuten nach ginnendem Sieden rasch und stark zu trüben. Es bildeten sich alsbald der Oberfläche der kochenden Flüssigkeit Tröpfchen vom Aussehen geschn zenen Harzes, welche sich an den Gefässwänden in Form von Schlieren Boden senkten. Beim fortgesetzten Kochen wurden diese weichen Harzmas fest und verwandelten sich schliesslich in ein theils flockiges, theils körni aber durchaus nicht harzartig weiches, sondern festes Pulver, welches auf dem Boden des Kochgefässes absetzte und sehr heftiges Stossen Flüssigkeit verursachte.

Mit Rücksicht auf diesen letzteren Umstand wurde die Spaltung Anfa stets nur mit 4—5 g Substanz in Kochkolben von etwa einem halben L Inhalt ausgeführt, welche während des Siedens durch Kautschukpfropfen die ein Glasrohr von etwa 1 m Länge als Kühler eingelegt war, verschlo wurden. Es gelang indessen mit 50 und auch mit 100 g Substanz die S tung durch eine einzige Operation zu bewerkstelligen, und zwar am be in einer tubulirten Retorte, deren aufwärts gerichteter Hals mit einem R flusskühler verbunden wurde und in deren Tubus mittels eines Pfropf dicht eingefügt, ein Gasentbindungsrohr befestigt war, welches bis an Boden der Retorte reichte und durch das man während des Kochens e langsamen, aber continuirlichen Strom von mit Wasser gewaschenem Koh dioxyd leitete. Das Stossen trat in diesem Falle nicht ein und es ist d Form der Zersetzung unter allen Umständen der früher angegebenen zuziehen.

Die Flüssigkeit wurde durch 8 Stunden in continuo im lebhaften Sie erhalten. Vergleichende Versuche haben jedoch gezeigt, dass die Zersetz schon nach 5 Stunden als beendigt angesehen werden kann.

Es resultirte schliesslich stets der schwach isabellgelb gefärbte Bodensatz (rohes Glycyrretin) und eine meistens hell weingelb gefärbte wä rige Flüssigkeit, welche vor der Hand mit A bezeichnet werden soll. B Substanzen wurden durch Filtration und Waschen mit Wasser getrennt jede für sich weiter untersucht.

Flüssigkeit A. — Dieselbe wurde in einer geräumigen Porcellanschale zum Sieden und aufgeschlämmtes Bariumcarbonat in kleinen Antheilen so lange eingetragen, bis der im An rein weisse Schaum sich gelb zu färben begann. Die Flüssigkeit reagirt nun nicht mehr während der sich entwickelnde Dampf rothes Lackmuspapier rasch blau färbt, eine Erscheinung durch das kohlensaure Ammon bedingt ist, welches sich nach den in der ersten Abhandlung

gegebenen Darlegungen bei der beschriebenen Operation entwickeln muss. Um das Ammonium-onat möglichst vollständig zu entfernen, wurde die Flüssigkeit mit dem überschüssig vorhan-n Bariumcarbonat durch einige Zeit im Sieden erhalten, sodann von dem vorhandenen Barium-t und Carbonat abfiltrirt und das klare hellgelbe Filtrat in einer Glasschale auf dem Wasser-concentrirt. Hierbei färbte sich dasselbe stets stärker und wurde schliesslich fast ganz dunkel-n. Die Flüssigkeit enthielt, wie gleich bemerkt werden soll, das Barytsalz einer neuen Säure n einem Reste stickstoffhaltiger Substanzen, von welchen das Barytsalz nur schwer zu trennen Nach zahlreichen vergeblichen Versuchen erwies sich als einziger Weg, das angestrebte Ziel rreichen, der, dass die auf dem Wasserbade concentrirte Flüssigkeit mit einer reichlichen Menge starkem Alkohol nach und nach und unter fleissigem Umrühren versetzt wurde, wobei die Ba-erbindung sich als bräunlichgelbe flockige Masse absonderte.

Zur weiteren Reinigung wurde sie auf einem Leinwandfilter gesammelt, gepresst, in wenig sem Wasser gelöst, neuerlich mit Alkohol gefällt und diese Operation 8 bis 10 Mal wiederholt. dann war die Barytverbindung stickstofffrei, das heisst frei, hauptsächlich von dem Ammonsalz lben Säure.

Das Barytsalz erscheint nach dieser Reinigung als ein schwach gelblichweisses amorphes Pulver, hes sich in Wasser leicht zu einer schwach gefärbten Flüssigkeit löst, in mässig starkem Wein-e aber so gut wie unlöslich ist. Die wässerige Lösung färbt sich, wie schon angegeben, beim ampfen auf dem Wasserbade immer stärker und hinterlässt beim Abdunsten über Schwefelsäure Vacuum einen gummiartigen Rückstand. Alle Versuche, die Verbindung krystallinisch zu er-n, blieben erfolglos. Erhitzt man das trockne Pulver auf dem Platinbleche, so erweicht es, sich auf, schwärzt sich, verbreitet einen Geruch, welchen unter ähnlichen Verhältnissen die enhydrate entwickeln, verbrennt und hinterlässt Baryt.

Für die Elementaranalyse wurde der Körper im Vacuum getrocknet und ergab als einfachste nel $C_6H_9baO_8$ (ba = 68,5), d. h. die untersuchte Substanz hat die Zusammensetzung des sauren tsalzes der Zuckersäure.

Es muss nochmals hervorgehoben werden, dass es nur durch sorgfältiges Reinigen in der früher gebenen Art gelang, die Substanz völlig frei von Stickstoff zu erhalten, ein Umstand, der darum nders wichtig erscheint, weil das Barytsalz den Ausgangspunkt für die Darstellung der anderen indungen bildet und die Schwierigkeiten bei der Reinigung derselben noch grösser sind, so zwar, es fast allein gelingt, sie rein zu erhalten, wenn die reine Barytverbindung zum Ausgangspunkte hlt wurde.

Dargestellt hat Vf. ausser dem angegebenen Salze ein zweites Barytsalz, welches er mit Rück-auf seine Zusammensetzung als neutrales Salz bezeichnet, sodann je ein Salz des Kaliums, ums, Cadmiums und endlich die freie Säure, die er mit Rücksicht darauf, dass sie in ihren n nicht unerheblich von der gewöhnlichen Säure abweicht, als

Parazuckersäure bezeichnen möchte. Man gewinnt sie aus dem sauren Barytsalze, indem man s in Wasser löst und das Barium mit stark verdünnter Schwefelsäure in Kochhitze ausscheidet. bei ist die einzige Vorsicht zu gebrauchen, einen etwaigen Ueberschuss an Schwefelsäure durch chtiges Hinzufügen von reinem Barytwasser vor beginnender Concentration zu entfernen. Nach Abscheidung des Bariumsulfates mittels Filtration wurde die hell weingelb gefärbte Lösung An-auf dem Wasserbade, später bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum über Schwefelsäure engt. Trotz aller Vorsicht indessen färbt sich die Flüssigkeit mit zunehmender Concentration er und es hinterbleibt endlich ein ziemlich stark braun gefärbter gummiartiger Rückstand von siv saurem, schwach zusammenziehendem Geschmacke, welcher sich beim Erwärmen auf 100° ark bräunt und dabei den Geruch nach durch Erhitzen braun gefärbtem Zucker deutlich wahr-en lässt. Die Säure löst sich in Wasser wie in Weingeist. Die wässerige Lösung der Säure irt alkalische Kupferoxydlösung, wie Traubenzucker. Im festen Zustande ist sie stark hygros-ch. Die angegebenen Eigenschaften, insbesondere die starke Bräunung beim Concentriren der ngen, erklären es wohl, dass mittheilenswerthe Zahlen durch die Analyse der freien Säure nicht ten werden konnten.

Saures parazuckersaures Kali. Dieses Salz wird am leichtesten durch doppelte Zersetzung des n Barytsalzes in wässeriger Lösung und bei Kochhitze mit der stöchiometrischen Menge von alem Kalisulfate erhalten. Man trennt durch Filtration vom schwefelsauren Baryt und concen-Anfangs auf dem Wasserbade, später zur Vermeidung weitgehender Zersetzungen im Vacuum Schwefelsäure, wobei das Salz endlich zu einer amorphen gummiartigen, ziemlich stark braun bten Masse eintrocknet, welche auch beim wiederholten Auflösen und langsamen Abdunsten eine Spur von Krystallisation zeigt und beim Zerreiben ein hellbraungelbes Pulver liefert.

Vf. hatte die Verbindung auch in der Art dargestellt, dass er die wässerige Lösung der freien in zwei gleiche Theile theilte, den einen Theil mit verdünnter reiner Kalilauge vorsichtig bis Eintreten der basischen Reaction versetzte, hierauf die andere Hälfte der freien Säure damit nigte und das Ganze unter Einhaltung der früher angegebenen Vorsichtsmaassregeln bis zur kniss concentrirte. Endlich wurde die Verbindung auch dadurch zu erhalten versucht, dass wässerige Lösung der freien Säure mit kohlensaurem Kali übersättigt und sodann mit Essig-angesäuert wurde etc.

Das leicht erkennbare Bestreben bei diesen Versuchen war, die Verbindung krystallisirt zu er-

halten; doch blieben alle diesbezüglichen Versuche erfolglos. Das reinste Product wurde stets n
dem zuerst angegebenen Verfahren erhalten.

Dem sauren Kalisalze entspricht das in Beziehung auf Darstellung und Eigenschaften, wie L
lichkeit und Krystallisationsfähigkeit, durchaus ähnliche saure *parazuckersaure Ammon.*

Saurer parazuckersaurer Kalk. Verf. hat das Salz durch Absättigen der freien Säure mit C
ciumcarbonat in der Kochhitze, Filtriren und Ausfällen durch Zusatz einer genügenden Menge v
Alkohol dargestellt. Hierbei schied es sich in gelblichweissen Flocken aus, welche auf Leinw
gesammelt, gewaschen, stark gepresst und getrocknet wurden. Die trockne Masse gab beim Z
reiben ein schwarzbraungelbes erdiges Pulver, welches sich in Wasser leicht, nicht aber in stark
Weingeiste löst und amorph ist.

Saures parazuckersaures Cadmiumoxyd. Die Verbindung wurde in analoger Weise wie
saure Kalksalz erhalten. Beim Versetzen der filtrirten Lösung mit Alkohol scheidet sich die V
bindung als klebrige, harzartige, braune, in Wasser leicht lösliche Masse aus, und es gelang k
so wenig wie bei den anderen Verbindungen Krystalle zu erhalten.

Das *Zinksalz* gleicht der Cadmiumverbindung in allen Stücken. Versuche mit Hülfe der ei
der beiden letztgenannten Verbindungen, die Zuckersäure zu reinigen, mussten aufgegeben wer
weil der Schwefelwasserstoff auf die Parazuckersäure, wie es scheint, sehr energisch einwirkt u
dieselbe in eine braune schmierige Masse verwandelt.

Das man es bei den im Vorstehenden beschriebenen Verbindungen mit sauren Salzen ei
zweibasischen Säure zu thun hat, scheint durch die Darstellung der folgenden zweiten Barytver
dung vollständig bewiesen. Vf. will dieselbe als *neutralen parazuckersauren Baryt* bezeichnen.

Man erhält den Körper, indem man eine nicht zu verdünnte Lösung des sauren Barytsalzes
einer gesättigten klaren Lösung von reinem Aetzbaryt so lange versetzt, als ein Niederschlag e
steht, diesen auf feiner Leinwand sammelt, mit wenig Wasser rasch wäscht und zwischen Leinw
und Papier kräftig presst. Aus dem beim Filtriren erhaltenen hellgelben Filtrate kann man du
Zusatz von Alkohol eine weitere Menge des Salzes abscheiden. Der Körper erscheint als eine
hellgelbe amorphe Masse, welche in Wasser sehr schwer, aber keineswegs ganz unlöslich ist, w
rend Weingeist nichts davon aufnimmt. Die Analyse ergab die Formel $C_6H_8baO_8$ (ba = 137)

Die analoge Kaliverbindung durch Uebersättigung der Säure mit conc. Kalilauge und Ausfä
mit sehr reichlichen Mengen von absolutem Alkohol dargestellt, ist eine wenig einladende brau
amorphe, gummiartige Masse.

Ausser diesen Salzen wurde der Versuche gemacht, die Säure zu acetyliren, den Aethyläth
derselben nach der von Heintz angewendeten Methode darzustellen etc. Bei keinem dieser V
suche waren die Resultate befriedigende.

Glycyrretin. Die Reindarstellung des zweiten Spaltungsproductes d
Glycyrrhizinsäure bot Anfangs mancherlei Schwierigkeiten. Durch Auflös
des Rohglycyrretins in Alkohol und fractionirtes Fällen mit Wasser kon
ein Präparat von constanter Zusammensetzung nicht erhalten werden. Na
verschiedenen vergeblichen Versuchen gelangte Vf. zu dem folgenden Verfahr

(Fortsetzung folgt.)

Inhalt: Andreä, H., Nitro- o- und p-Phenetole 247. — Andrée, A., Farbstoff der Wein- und Heidelbe
251. — Balbiano, L., Amide und Anilide der β-Oxybuttersäure 248. — Battandier, Bestimmung des Zu
mit ammoniakalischer Cu-Lösung 251. — Bedson, P. P., Derivate der Phenylessigsäure 248. — Behrend
Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Alkohole 245. — Böttger, R., Höchst empfindliche Reaction auf Mangan
— Claesson, P., Chlorsulfonsäureäther 245. — Eder, J. M., Eisenoxalatentwickler 252. — Erlenmeyer
Phenylmilchsäure 241; Phenylbrommilchsäure 241. — Förster, M., Aethylirte o-Amidophenetole und -phenole
— Giacosa, P., Salireton 247. — Griessmayer, V., Bestimmung des Glycerins im Biere 251. — Haberma
J., Glycyrrhizin 253. — Hager, H., Prüfung von KJ, KBr und HBr 251. — Haswell, A. E., Volhards Mang
trirung 249. — Hönig, Glucons. 241; Isomere d. Glucons. 243. — Japp, T. R., Phenanthrencarbons. — Jüpt
Erkenn. des Quecksilb. 251. — Jungfleisch, Chinaalkaloide 249. — Kjehldahl, J., Diastase 252. — Lechart
G., Bestim. d. org. Subst. im Trinkw. 249. — Papasogli, G., Unterscheidung von Cobalt u. Nickel 250. — Perk
W. H., Analyse N-haltiger organischer Körper 249. — Pflüger, E., Bestimmung des Harnstoffes 251. — Prätori
Seidler, G., Cyanamid 245. — Reiche, A., Extraction der Maisstärke 252. — Roessler, C., Titrirung des
und Co. 250. — Rudolf, Ch., o-Nitrobenzaldehyd 248. — Saarbach, L., Einwirkung von Phenolen auf Cl-
stituirte Fettsäuren 246. — Schultz, A., Antisept. Wirkungen der Salicysl. 248. — Schwartz, V., Nachweis
Blut 251. — Soxhlet, F., Verh. der Zuckerlösungen zu alkalischen Cu und Hg-lösungen 245. — Spica, P., Gl
zeitige Best. v. N, S und Cl (oder Br, J.) 249. — Stutzer, A., Protëinstoffe 251. — Wurm, H., Essigbildung d
Bacterien 252.

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

HARVARD COLLEGE LIBRARY
MAY 19 1880

No. 17. 28. April 1880.

Chemisches Central-Blatt.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

Herbert Mc Leod, Ueber *Ozonbildung bei der langsamen Verbrennung des Phosphors.* (J. Chem. Soc. **37**. 118—20. C.-Bl. **80**. 82.)

Victor Meyer und **H. Züblin**, Zur *Kenntniss des Chlors.* Neuere Versuche über die Dichte des freien Chlors bei Gelbgluth ergaben im Mittel 2,61, also keine Verminderung, während für nascirendes Chlor aus Platinchlorür bei gleicher Temperatur von V. und C. Meyer bekanntlich im Mittel 1,64, entsprechend $^2/_3$ Cl_2 (ber. 1,63) erhalten wurde. Es können also Cl_2 und $^2/_3$ Cl_2 bei gleicher Temperatur neben einander bestehen. (Ber. Chem. Ges. **13**. 399—401. 8. März [25. Febr.] Zürich.)

Victor Meyer und **H. Züblin**, Dichte des *Bromdampfes bei Gelbgluth.* Nascirendes Brom (aus Platinbromid s. S. 261) ergab 3,78 und 3,64 (berechnet für $^2/_3$ Br_2 = 3,64; für Br_2 = 5,52); freies Brom im Wasserdampfe 5,52; bei Gelbgluth verdampft letzteres explosionsartig, so dass keine gut übereinstimmenden Resultate erhalten wurden; man fand zwischen 3,94 und 4,30. (Ber. Chem. Ges. **13**. 405—7. 8. März. [Febr.] Zürich.)

Victor Meyer, Ueber das *Verhalten des Jods in hoher Temperatur.* Bis ca. 600° entspricht die Dichte des Joddampfes genau der Formel J_2; bei 800° ist starke Verringerung zu constatiren und von ca. 1027° bis ca. 1567°, also in einem Temperaturintervall von mehr als 500° C. ist sie unveränderlich genau gleich dem für $^2/_3$ J_2 berechneten Werthe. (Ber. Chem. Ges. **13**. 394—99. 8. März [25. Febr.] Zürich.)

Victor Meyer, Einige *Beobachtungen über Dampfdichten.* Deville u. Troost konnten bei ihren Untersuchungen über die Dampfdichten keine Aenderung der Dichte des *Joddampfes* bei 1000° constatiren, während Vf. (s. oben) und Crafts (S. 98) eine Verminderung auf $^2/_3$ beobachteten. Vf. hebt, um auf eine Möglichkeit der Erklärung dieser Abweichung hinzuweisen, den Umstand hervor, dass D. und Tr. das Jod langsam erhitzten, während es in dem Meyer'schen Apparate urplötzlich auf die Versuchstemperatur gebracht ward. Vielleicht dürfte hierdurch eine ähnliche Verschiedenheit im Verhalten des Joddampfes bedingt werden, wie beim Chlor durch den nascirenden Zustand. (Ber. Chem. Ges. **13**. 401—4. 8. März [25. Febr.] Zürich.)

Berthelot, Einwirkung des *Wasserstoffsuperoxydes auf Silberoxyd und metallisches Silber.* Wasserstoffsuperoxyd und Silberoxyd mit einander in Berührung gebracht, geben freien Sauerstoff unter Bildung von Wasser und einer gewissen Menge metallischen Silbers. Man hat diese Erscheinung als eine gleichzeitige Reduction beider Oxyde aufgefasst. Die Beobachtungen des Vf's haben aber unerwarteter Weise ergeben, dass der dabei frei werdende Sauerstoff genau nur so viel beträgt, als das HO_2 allein geben kann. Dies Resultat ist unabhängig von der Menge des Silberoxydes (zwischen 1 und $^1/_{40}$ Aeq.), sowie in gewissem Grade auch von der Concentration des HO_2. Hieraus folgt, dass die zurückbleibende feste Masse allen Sauerstoff des ursprünglich vorhandenen Silberoxydes enthalten muss. In der That besteht dieselbe aus metallischem Silber, unverändertem Silberoxyde und einer schwarzen Masse. Ersteres lässt sich durch verdünnte Säuren abscheiden, worin die beiden letzteren löslich sind. Bewirkt man die Lösung durch verdünnte heisse Schwefelsäure, so entwickelt sich *freier Sauerstoff.*

Diese drei Substanzen wurden quantitativ bestimmt.

1. 50 ccm HO_2, enthaltend 122 ccm activen Sauerstoff, mit 12 g (also mit überschüssigem) AgO in Berührung gebracht, gaben genau 122 ccm O. Beim Erhitzen mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) entwickelten sich aus dem Rückstande 40 O, also $^1/_3$ des ursprünglichen. Dabei waren 0,82 g Ag reducirt worden, welche nah einem Drittel des activen O des HO_2 äquivalent sind (0,79 statt 0,82.)

2. Aequivalente Mengen Silbernitrat und Natron wurden gemischt, der Niederschl durch Decantiren gewaschen, in Wasser suspendirt und mit einer dem angewandten trate äquivalenten Menge HO_2 zusammengebracht. Nach der Reaction fand man 1, Silberoxyd, in Schwefelsäure löslich, und 0,65 g metallisches Silber. Die Summe 2,05 etwas kleiner als die ursprünglich vorhandene Menge 2,36 g (wegen des Auswasche aber das Verhältniss 3 : 1 ist wieder vorhanden, indem das Ag nahezu $^1/_3$ des ganzen menges beträgt (0,68 statt 0,65.)

3. Folgende Resultate wurden mit einem grossen Ueberschusse von HO_2 erhalten Gewicht des ursprünglich vorhandenen AgO wurde aus dem angewandten Nitrate rechnet:

$HO_2 + {}^1/_5$ AgO . . .	Gesammtmenge Ag = 0,432;	reducirtes Ag = 0,140
$HO_2 + {}^1/_{10}$ Ag . . .	„ Ag = 0,216;	„ „ = 0,076
$HO_2 + {}^1/_{40}$ Ag . . .	„ Ag = 0,054;	„ „ = 0,017.

Hier hat man überall das Verhältniss 3 : 1.

Das bei der Reaction entstandene Product enthält also in der That die Gesammtm des im AgO vorhandenen Ag und O, allein die Vertheilung beider Elemente ist unter Einflusse des Wasserstoffsuperoxydes geändert worden, indem $^1/_3$ des Silbers frei gewo und $^1/_3$ des O mit dem AgO in Verbindung getreten ist unter Bildung eines Sesquioxy

$$3\,AgO = Ag_2O_3 + Ag.$$

Diese Reaction erstreckt sich auf das ganze vorhandene Silberoxyd, so lange es g das HO_2 nicht im Ueberschusse vorhanden ist; anderenfalls bleibt überschüssiges AgO angegriffen:

$$3HO_2 + 3AgO = O_3 + Ag_2O_3 + 3HO + Ag.$$

Das *Silbersesquioxyd* bildet schwarze Flocken, giebt mit verdünnten Säuren in der K eine Emulsion, welche durch's Filter geht, löst sich aber beim Erwärmen darin l unter Entwickelung von O. Beim Trocknen, selbst in der Kälte, giebt es seinen ü schüssigen Sauerstoff allmälig ab. Es scheint demnach ein Hydrat zu sein und als A drid nicht existiren zu können. Aus der Luft zieht es Kohlensäure an und verwa sich in Carbonat. Dieses Oxyd ist wahrscheinlich dasselbe, welches sich bei der Ei kung von Ozon auf feuchtes Silber bildet.

Auf Grund dieser Thatsachen lässt sich nun die Einwirkung des Wasserstoffsu oxydes auf Silberoxyd so erklären, dass sich zuerst eine Verbindung des Silbersesquiox mit Wasserstoffsuperoxyd, $Ag_2O_3,3HO_2$, bildet, welche analog der entsprechenden Ba superoxydverbindung wäre. Ein solcher Körper würde unter Reduction von Ag entste

$$3HO_2 + 3AgO = Ag_2O_3,3HO_2 + Ag$$

und sich dann alsbald in Sesquioxydhydrat und Sauerstoff

$$Ag_2O_3,3HO_2 = Ag_2O_3,3HO + O_3$$

zersetzen. Die Existenz einer solchen Verbindung lässt sich sehr wahrscheinlich ma wenn man eine Mischung von Silbernitrat und HO_2 bis nahe auf 0° abkühlt und tro weise mit Kalilauge versetzt. Es entsteht zuerst ein brauner Niederschlag ohne Ga wickelung; nach einigen Secunden aber beginnt ein Aufbrausen und die Masse schw sich mehr und mehr. Isolirt kann die Verbindung nicht werden.

Der Vf. hat die Bildungswärme des Silbersesquioxydes zu bestimmen versucht, i er die thermische Reaction des AgO auf HO_2 studirte. Welches auch die relativen Me beider Körper waren, stets war die entwickelte Wärme nahezu gleich der von der willigen Zersetzung des HO_2, nämlich 10,8 cal für HO_2. Es folgt daraus, dass der mische Effect der Transformation des AgO in Ag_2O_3 und metallisches Ag:

$$3AgO + nHO = Ag_2O_3,nHO + Ag$$

nahezu gleich Null ist. Wenn demnach die Bildung Ag + O = AgO (wie Vf. anni = +3,5 ist, so würde

$$Ag_2 + O_3 + nHO = Ag_2O_3,nHO \text{ entwickeln } \ldots\ldots +10{,}5.$$

Die Verbindung des Sesquioxydes mit Wasserstoffsuperoxyd muss Wärme entwickeln. dies Vf. für die Verbindung des HO_2 mit BaO_2 dargethan hat: diese Wärmeentwicke ist der Ausgangspunkt der folgenden Transformationen.

Zusammengefasst würde also die Zersetzung des HO_2 durch AgO folgendermaa verlaufen. Zuerst entsteht die Verbindung $Ag_2O_3,3HO_2$ unter Abscheidung von me schem Silber; diese zersetzt sich sogleich in Ag_2O_3,HO und O; die Summe beider Ef (vielleicht auch eines jeden einzelnen) ist eine Entwickelung von Wärme. Ist das im Ueberschusse vorhanden, so ist die Reaction hiermit beendigt. Wenn umgekehrt überschüssig ist, so beginnt sie von Neuem, weil sich das Ag_2O_3 mit einer anderen M

HO_2 verbindet, welche sich wiederum zersetzt u. s. f., bis zur völligen Zerstörung des HO_2.

Dieselbe Theorie giebt Rechenschaft von der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes durch metallisches Silber. Diese Reaction ist besonders lebhaft mit fein vertheiltem Silber, wie man es bei der Reduction des Silberoxydes durch HO_2 erhält. Sie ist aber nicht, wie man bisher annahm, eine Contactwirkung, denn das Silber wird dabei partiell oxydirt. Vf. hat sich davon überzeugt, indem er den Silberniederschlag durch wiederholtes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure reinigte, bis er an diese nichts mehr abgab. Lässt man nun solches Silber auf HO_2 einwirken, welches dadurch sehr lebhaft zersetzt wird, so kann man nachher durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure die Bildung einer namhaften Menge AgO constatiren. Hiernach lässt sich die Zersetzung des HO_2 durch metallisches Ag durch die vorgängige Bildung einer gewissen Menge Silberoxyd erklären. (C. r. **90**. 572—77. [15.*] März.)

Victor Meyer, Einige *Versuche über die Dampfdichten der Alkalimetalle.* Dieselben mussten abgebrochen werden, mit dem Ergebnisse, dass die Dampfdichten dieser Metalle zur Zeit nicht bestimmt werden können, weil ein geeignetes Material zur Herstellung von Gefässen für diesen Zweck noch nicht gefunden ist. (Ber. Chem. Ges. **13**. 391—94. 8. März. [Jan.] Zürich.)

F. Stolba, Ueber die *Einwirkung von Oxalsäure auf orthophosphorsaures Lithium.* Lässt man auf das orthophosphorsaure Lithium bei Gegenwart einer hinreichenden Wassermenge bei Siedehitze eine solche Menge Oxalsäure einwirken, dass bei allmäligem Zusatze derselben eine klare Lösung entsteht, so scheidet sich beim Erkalten das meiste Lithium in Form von saurem Oxalat ab, und die Lösung enthält freie Phosphorsäure. Durch Sättigen der letzteren mit Soda, Filtriren und Abdampfen erhält man phosphorsaures Natrium in reichlichen Mengen. Das abgeschiedene saure Lithiumoxalat ist in kochendem, überhaupt heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich, so dass man es durch Krystallisation leicht reinigen kann. Das angegebene Verhalten bietet demnach ein Mittel zur Darstellung von Lithiumoxalat aus dem betreffenden Phosphate u. kann unter Umständen mit Vortheil angewendet werden. (Sitzungsber. d. k. böhm. Ges. d. Wiss. April. [6.* Febr.] Vom Vf. eingesandt. Prag.)

F. Stolba, Ueber das *Dilithiumoxalat.* Man erhält diese Verbindung am besten durch genaue Sättigung von reinem kohlensauren Lithium und reiner Oxalsäure. Die Materialien müssen vollkommen rein sein, weil eine Reinigung eines unreinen Salzes nur bei gewissen Verunreinigungen zum Ziele führt. Man nimmt auf einen Theil kohlensaures Lithium $1^3/_4$ Thle. reine Oxalsäure und 40 Thle. Wasser. Das kohlensaure Lithium wird mit dem Wasser zum Kochen erhitzt und die Oxalsäure in kleinen Antheilen eingetragen, bis die Lösung genau neutral reagirt. Die Operation wird am besten in Platin vorgenommen. Das Filtrat liefert beim Verdampfen im Wasser- oder Luftbade dieses Salz, welches in Krusten zu Boden fällt und sich auch an den Seitenwänden ansetzt. Das ausgeschiedene Salz wurde von der Mutterlauge getrennt und nach dem Absaugen getrocknet. Es war wasserfrei, ebenso wie jene Anschüsse, welche sich bei freiwilliger Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur gebildet hatten. Das Dilithiumoxalat besteht aus einem Aggregate mikroskopischer Krystalle, welche aus zugespitzten, sich durchkreuzenden und auch zu Kugeln verwachsenen Nädelchen bestehen. Verf. konnte bisher keine grösseren Krystalle dieses Salzes erhalten. Das Salz ist an der Luft unveränderlich und von schwach salzig bitterem Geschmacke.

Die Zusammensetzung entspricht genau der Formel $Li_2C_2O_4$. Die Dichte wurde mittels Petroleum zu 2,1213 ($17^1/_2$°C.) mittels der gesättigten wässerigen Lösung zu 2,144 ($17^1/_2$°C.) gefunden. Die gesättigte wässerige Lösung enthält bei ($17^1/_2$°C.) in 100 Thln. 5,95 Thle. Dilithiumoxalat. Hiernach löst sich 1 Thl. Salz in $15^3/_4$ (genauer 15,8) Theilen Wasser von $17^1/_2$°C. auf, und es gehört daher das Dilithiumoxalat zu den weniger löslichen Salzen des Lithiums. Die Dichte der gesättigten wässerigen Lösung wurde zu 1,0438 ($17^1/_2$°C.) befunden. Beim Erhitzen für sich wird das Salz wie alle Oxalate zersetzt, es entsteht kohlensaures Lithium und es wird eine sehr merkliche Menge Kohle ausgeschieden. Bezüglich der Löslichkeit in heissem Wasser ergaben Versuche, dass sich ein Theil Salz in 16,3—16,4 Thln. Wasser von 100°C. auflöst, also ist der Unterschied in der Löslichkeit im Wasser von gewöhnlicher Temperatur, sowie von 100°C. nicht bedeutend. Einige weitere Mittheilungen über dieses Salz wird Vf. später machen. (Sitzungsb. d. k. böhm. Ges. d. Wiss. April. [6. Febr.] Vom Vf. einges. Prag.)

F. Stolba, Ueber das *krystallisirte Kieselfluorstrontium.* Man stellt das reine Salz am besten aus reiner Kieselflusssäure und reinem kohlensauren Strontium dar, indem man das Carbonat in kleinen Antheilen in die Kieselflusssäure einträgt. Man muss mehr Kieselflusssäure verwenden als der Rechnung entspricht, weil das Kieselfluorstrontium vom Wasser merklich zersetzt wird, und weil auch das Kieselfluorstrontium bei Abwesenheit freier Säure zum kohlensauren Strontium zersetzt wird. Aus diesem Grunde ist es zweckmässig, zunächst in der Kälte zu arbeiten und beim Eintragen fleissig umzurühren. Verf.

wendet bei der Darstellung um etwa $^1/_3$ mehr der Säure an, als der Rechnung nach nommen werden sollte. Man verdampft in Platin, bis die Lösung gesättigt ist, filtrirt der ausgeschiedenen Kieselerde ab und dampft entweder im Wasserbade ab oder l freiwillig verdunsten. Letzteres kann in Ermangelung von Platinschalen auch in G oder Porcellanschalen geschehen, welche mit einer Schicht von Paraffin oder Talg üb zogen sind. Wäre dieser Anschuss in Folge der Anwendung einer nicht ganz rei Kieselflusssäure unrein, so kann er durch Auflösen, Erwärmen der Lösung, Filtriren Verdampfen gereinigt werden.

Man erhält das reine Salz beim freiwilligen Verdampfen der gesättigten wässeri Lösung zuweilen in schönen Krystallen, Prismen, welche nach MARIGNAC ebenso wie b Kieselfluorcalcium monoklin sind. Diese Krystalle sind meist büschelförmig verwach und bilden beim raschen Verdampfen mehr oder weniger dicke krystallinische Kru Bei der freiwilligen Verdunstung der Lösung zieht sich ein Antheil des Salzes an Wänden in die Höhe, wodurch am Rande rundliche Auswüchse entstehen, was zu beach ist. Diese Erscheinung tritt jedoch in keinem Falle in dem Grade auf, wie beim an zusammengesetzten Kieselfluorcalcium. Die Krystallanschüsse schliessen oft Mutterl ein, was bei der Analyse zu berücksichtigen ist. Die Dichte der zerriebenen Verbind wurde mittels Petroleum bestimmt und in zwei Versuchen zu 2,9878—2,9990 ($17^1/_2$ °C.) stimmt. Im Wasser ist das Salz nicht unzersetzt löslich, welches Verhalten jenem Kieselfluorcalciums ganz analog ist, nur dass die Zersetzung nicht so bedeutend zu scheint. Bringt man zu dem Salzpulver so viel Wasser, dass auch bei längerer Ein kung ein grosser Theil des Salzes ungelöst bleibt, und untersucht die erhaltene gesätt Lösung, so findet man, dass selbe selbst bei Anwendung dichter Filter etwas trübe hindu läuft. Erst nach mehrtägigem Stehen lässt sich dieselbe klar filtriren. Die Ana zweier solcher gesättigten Salzlösungen, wovon die eine schwach getrübt, die andere kommen klar war, führte zu dem Ergebnisse, dass sich im Mittel ein Theil krystallisi Kieselfluorstrontium in 5,86 einer Kieselflusssäure auflöst, welche 2,53—3,96 p. c. Ki fluorwasserstoff enthält ($17^1/_2$ °C.)

Vorsichtig geglüht liefert die Verbindung eine mit der Formel $SrFl_2,SiFl_4$ + 2 sehr nahe stimmende Menge von Fluorstrontium.

Wird die Verbindung mit conc. überschüssiger Salzsäure in Platin (am besten Wasserbade) wiederholt zur Trockne verdampft, so wird sie schliesslich (meist nach 3 facher Wiederholung) vollständig zersetzt, indem Chlorstrontium zurückbleibt. Der R stand enthält sehr nahe die berechnete Menge Chlor, z. B. in einem Falle 26,89 p. c. s der berechneten 2,74 p. c. Chlor. Aehnlich wirkt starke Salpetersäure ein, indem hier bei wiederholtem Eindampfen die Verbindung zu salpetersaurem Strontium vollstä umgewandelt witd. Als eine abgewogene Menge des Salzes mit 4 Thln. krystallis Oxalsäure und einer genügenden Menge Wasser fast zur Trockne verdampft wurde diese Operation unter Anwendung derselben Wassermenge und Umrühren mit einem tinspatel 4 Mal wiederholt wurde, ergab die Analyse des mit 96 p. c. Weingeist erschöp Verdampfrückstandes, dass das Kieselfluorstrontium unter Bildung eines sauren Stronti oxalates vollständig zersetzt worden war. Wird die Verbindung mit der Auflösung überschüssigem oxalsauren Ammonium gekocht, so wird sie in kurzer Zeit vollständig setzt und oxalsaures Strontium gebildet, von dem ein der (geringen) Löslichkeit ents chender Antheil in Lösung verbleibt. Zufolge dieser Löslichkeit wird das Filtrat Schwefelsäure getrübt. Trägt man das Kieselfluorstrontium in eine kochende Lösung kohlensaurem Natrium ein, so wird es rasch und unter Aufbrausen wegen des entweic den Kohlensäureanhydrites zersetzt, welche Zersetzung jener der ätzenden Alkalien spricht. Kocht man den aus Fluorstrontium und Kieselerde bestehenden Bodensatz wie holt mit der Auflösung von kohlensaurem Natrium aus, so wird die meiste Kieselerde löst und der Rückstand wird zu kohlensaurem Strontium, welches nach dem Aussü von Salzsäure vollständig gelöst wird, und trotz der wiederholten Behandlung mit S lösung beim Verdampfen zum Trocknen und Behandlung mit Säure kleine Mengen Kieselerde zurücklässt. Dieses Verhalten erinnert an das des Kieselfluorbariums u. un scheidet das Kieselfluorstrontium vom Kieselfluorcalcium, welches bei einer ähnlichen handlung nur sehr wenig kohlensaures Calcium liefert.

Mit überschüssigem Salmiak innig gemengt und bis zur Verdampfung allen Salmi erhitzt, wird das Salz nur theilweise zum Chlorstrontium umgesetzt, allein mit weit höhe Grade, als es beim Kieselfluorcalcium der Fall ist. So lieferte z. B. 1 Thl. Salz mi Thln. Salmiak einen Rückstand, welcher 14,4 p. c. Chlor enthielt, während einer vollst digen Umsetzung 26,74 p. c. Chlor entsprochen hätten.

Das Kieselfluorstrontium besitzt vor der Hand nur wissenschaftliches Interesse, nam lich weil es wegen seiner Löslichkeit in Weingeist einen Weg zur Scheidung des St tiums vom Barium liefert. Technische Anwendungen dieses Salzes sind bisher nicht kannt geworden, eine solche, die Vf. versucht hat, ist bisher in dem Stadium blosser V

che, so dass er hierüber hier noch nicht berichten kann. (Sitzungsber. d. k. böhm. Ges. r Wiss. April. [6.* Febr.] Vom Vf. einges. Prag.)

Alfred Polis, Ueber den *kubischen Alaun und die Accommodation der Chromalaune.* dieser Abhandlung bespricht Vf. die Bedingungen zur Bildung des kubischen Alauns d beschreibt das Ueberwachsen eines Chromalaunoctaëders mit einem Würfel von farb-en kubischen Alaun und eines Chromalaunwürfels mit einem Kalialaunoctaëder. (Ber. em. Ges. **13**. 360—67. 8. März. [Febr.] Aachen.)

Max Groeger, Zur *Kenntniss der Schwefelverbindungen des Chroms.* Der Vf. weist ch, dass ein Gemenge von Chromhydroxyd mit Schwefel im Wasserstoffstrom geglüht Chromsulfid Cr_2S_4 liefert und dass bei analoger Behandlung der sogenannten Chromite erbindungen des Chromsesquioxydes mit Metalloxyden) entsprechende Sulfoverbindungen alten werden. Der Vf. hat $ZnCr_2S_4$, $FeCr_2S_4$, $MnCr_2S_4$ in dieser Weise dargestellt und absichtigt noch eine Anzahl anderer Sulfochromite zu bereiten. Die sämmtlichen hier wähnten Sulfide sind in Wasser wie in Salzsäure unlöslich, werden aber von Salpeter-ure oder Königswasser unter Oxydation gelöst. (Wien. Anz. 1880. 62. [18.*] März. ien, Bauer's Labor.)

K. Preis und **B. Raymann**, Ueber *einige dichromsaure Salze.* $BaCr_2O_7$, $BaCr_2O_7 +$ $_2O$, $SrCr_2O_7 + 3\,H_2O$, $PbCr_2O_7 + 2\,H_2O$. (Ber. Chem. Ges. **13**. 340—43. 8. März. . Febr.] Prag.)

Victor Meyer und **H. Züblin**, *Platinbromid* $PtBr_4$ entsteht leicht durch Erhitzen n Platinschwamm mit Brom und wässriger HBr-säure auf 180° in geschlossenen Röhren, ntrocknen der Lösung, Extrahiren mit Wasser, Abfiltriren von einem geringen Rückstande n Platinbromür, abermaliges Eindampfen und Trocknen. Schwarzes, an der Luft unver-derliches, nicht zerfliessliches Pulver. (Ber. Chem. Ges. **13**. 404—5. 8. März. [Febr.] Zürich.)

L. F. Nilson, Ueber *Platinjodonitrite*; Kaliumplatojodonitrit, $K_2.N_2O_4J_2.Pt + 2\,H_2O$; bidiumplatojodonitrit, $Rb_2.N_2O_4J_2.Pt + 2\,H_2O$; Cäsiumplatojodonitrit, $Cs_2.N_2O_4J_2.Pt$ $2\,H_2O$; Ammoniumplatojodonitrit, $Am_2.N_2O_4J_2.Pt + 2\,H_2O$; Thalliumplatojodonitrit $Tl_2.$ $O_4J_2.Pt$; Natriumplatojodonitrit, $Na_2.N_2O_4J_2.Pt + 4\,H_2O$; Lithiumplatojodonitrit, $Li_2.N_2O_4J_2.$ $+ 6\,H_2O$; Silberplatojodonitrit, $Ag_2.N_2O_4J_2.Pt$; Calciumplatojodonitrit, $Ca.N_2O_4J_2.Pt +$ $_2O$; Strontiumplatojodonitrit, $Sr.N_2O_4J_2.Pt + 8\,H_2O$; Bariumplatojodonitrit, $Ba.N_2O_4J_2.$ $+ 4\,H_2O$; Bleiplatojodonitrit, $Pb.N_2O_4J_2.Pt + Pb.O_2H_2$; Magnesiumplatojodonitrit, Mg. $O_4J_2.Pt + 8\,H_2O$, Manganplatojodonitrit, $Mn.N_2O_4J_2.Pt + 8\,H_2O$; Cobaltplatojodonitrit, $.N_2O_4J_2.Pt + 8\,H_2O$; Nickelplatojodonitrit, $Ni.N_2O_4J_2.Pt + 8H_2O$; Ferroplatojodonitrit, $.N_2O_4J_2.Pt + 8\,H_2O$; Kupferplatojodonitrit, Zinkplatojodonitrit, $Zn.N_2O_4J_2.Pt + 8\,H_2O$; dmiumplatojodonitrit, $Cd.N_2O_4J_2.Pt + 2\,H_2O$; Hydrargyroplatojodonitrit, $2(Hg_2.N_2O_4J_2.$ $) + Hg_2O + 9\,H_2O$; Hydrargyriplatojodonitrit, Berylliumplatojodonitrit, $Be_2.3\,[N_2O_4J_2.Pt)$ $18\,H_2O$; Alumiumplatojodonitrit $Al_2.3\,(N_2O_4J_2.Pt) + 27\,H_2O$; Chromplatojodonitrit, rriplatojodonitrit, $Fe_2.3\,(N_2O_4J_2.Pt) + 6\,H_2O$; Yttriumplatojodonitrit, $Y_2.3\,(N_2O_4J_2.Pt)$ $27\,H_2O$; Erbiumplatojodonitrit, $Er_2.3\,(N_2O_4J_2.Pt) + 18\,H_2O$; Ceroplatojodonitrit $Ce_2.$ $N_2O_4J_2.Pt) + 18\,H_2O$; Lanthanplatojodonitrit, $La_2.3\,(N_2O_4J_2.Pt + 24\,H_2O$; Didymplato-onitrit, $Di_2.3\,(N_2O_4J_2.Pt) + 24\,H_2O$. (Journ. pr. Chem. [N. F.] **21**. 172—203. Mitte Febr.)

D. Tommaso, Ueber die *Reduction des Chlorsilbers im Lichte.* Veranlasst durch die merkungen Riche's (**79**. 467) zu seinen früheren Versuchen (**79**. 275) hat Vf. neue antitative Bestimmungen ausgeführt, welche zu dem Resultate führten, dass das Chlor-er im Sonnenlicht eine Zersetzung erleidet, welche proportional ist der Oberfläche des Cl, der Dauer der Insolation und der Intensität des Lichtes. Eine sehr kleine Menge Cl wird zu Ag_2Cl, welches nach sehr langer Zeit in AgCl zerfällt, so dass violettes Cl sehr variable Mengen AgCl, Ag_2Cl und Ag enthält. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **1**. —26. März.)

J. M. v. Eder, Beiträge zur *Photochemie des Silbers.* Vf. theilt das Resultat einer ssen Anzahl von Versuchen mit, welche sich auf die latenten Lichtwirkungen, verbunden der chemischen Entwickelung, beziehen. Zunächst wurde festgestellt, dass das Brom-er sich verschieden verhalte, wenn es in einem indifferenten Bindemittel (z. B. Collodion) r in einer leicht oxydablen organischen Substanz (z. B. Gelatine) zu einer Emulsion theilt sei; ausserdem wurde der Einfluss dieses Umstandes, sowie der Anwesenheit von iablen Mengen Silbernitrat oder von löslichem Bromid auf die Lichtempfindlichkeit genau dirt und auf den Uebergang des Bromsilbers in seine verschiedenen Modificationen, so-dem davon abhängigem verschiedenen photochemischen Verhalten besonders Rücksicht ommen. Oxydirende Säuren erwiesen sich der Lichtempfindlichkeit besonders schädlich, iger die anderen Säuren, in noch geringerem Grade Alkalichloride und Bromide. Al-ien steigern die Lichtempfindlichkeit bedeutend. Als besonders praktisch zur Herstellung es höchst lichtempfindlichen Bromsilberpräparates wird der Zusatz von Ammoniak zu feinzertheilten, körnigen Bromsilber-Modification in Form von Gelatine-Emulsion pfohlen. — Temperatur und Feuchtigkeit nehmen keinen merklichen Einfluss auf die htempfindlichkeit, wohl aber die Qualität des Entwicklers. Ferner wird die Ansicht gesprochen, dass bei der chemischen Entwickelung des latenten Bildes elektrochemische

Processe eine Rolle spielen müssen. Mechanischer Druck (der namentlich das Verhalten des Jodsilbers gegen den physikalischen Entwickler modificirt) ist auf das Verhalten des Bromsilbers gegen den chemischen Entwickler ohne Wirkung. Vf. führt einige andere Zersetzungen des Bromsilbers an, welche der „latenten Lichtwirkung“ ähnlich oder gleich sind und durch andauerndes Behandeln desselben mit schwachen Reductionsmitteln eingeleitet werden können. Schliesslich wird hervorgehoben, dass das Bromsilber mit chemischer Entwickelung dem Jodsilber, welches mit physikalischer Entwickelung alle anderen Silberhaloidsalze an Empfindlichkeit übertrifft, weitaus überlegen ist, und hierin vom Chlorsilber nahezu erreicht wird. (Wien. Anz. 1880. 45. [4.*] März. Wien. Techn. Hochschule.)

4. Organische Chemie.

G. J. W. Bremer, Ueber die *Spaltung der inactiven Aepfelsäure.* Die aus Traubensäure mittels HJ dargestellte inactive Aepfelsäure (**76.** 69) kann, wie neuere Versuche dargethan haben, durch Cinchonin in die beiden activen Modificationen zerlegt werden; Vf. hält für angemessen, sie *Paraäpfelsäure* und die rechtsdrehende *Antiäpfelsäure* zu nennen. (Ber. Chem. Ges. **13.** 351—53. 8. März. [6. Febr.] Rotterdam.)

H. Weidel und **G. L. Ciamician**, *Studien über den animalischen Theer.* IV. Verhalten des *Knochenleimes bei der trockenen Destillation.* Die Vff. erhielten, entgegen den älteren Angaben bei Verarbeitung von fettfreiem Leime (Gelatine) keine Nitrile der Fettsäuren, sondern neben grossen Mengen Ammonsalzen Pyrrol, Homopyrrol und weitere Glieder dieser Reihe, ferner einen prächtig krystallisirenden Körper, welchen dieselben nach seiner Entstehung *Pyrocoll* nennen. Kohlenwasserstoffe werden nur spurenweise gebildet. Von basischen Producten konnte nur die Entstehung von Methylamin, Butylamin und einer bei 210—220° siedenden Base beobachtet werden. Körper der Pyridinreihe sind aber nicht erhalten worden. Diese Resultate rechtfertigen die Annahme, dass die Nitrile der Fettsäure und die Pyridinbasen, welche sich im Knochenöl vorfinden, nur aus den Fetten bei Gegenwart von Ammoniak bei hoher Temperatur entstehen. Das Pyrocoll ist zufolge Analyse und Dampfdichte nach der Formel $C_{10}H_6N_2O_2$ zusammengesetzt gefunden worden. Es ist ein Derivat der Carbopyrrolsäure Schwanert's, denn es liefert diese Säure quantitativ bei der Einwirkung von wässeriger Kalilauge nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Pyrocoll}}{C_{10}H_6N_2O_2} + 2\,KOH = \underset{\text{Carbopyrrolsaures Kali.}}{2\,C_5H_4KNO_4}$$

In analoger Weise wird durch alkoholisches Ammoniak Carbopyrrolamid gebildet.

$$\underset{\text{Pyrocoll}}{C_{10}H_6N_2O_2} + 2\,NH_3 = \underset{\text{Carbopyrrolamid.}}{2\,C_5H_4(NH_2)NO_2}$$

Die Vff. heben schliesslich hervor, dass Pyrocoll aus Eiweisskörpern, wie Albumin, Caseïn und Kleber, nicht gebildet wird. (Wien. Anz. 62—63. [18.*] März. Wien, Barth's Labor.)

G. L. Ciamician, Zur *Kenntniss des Aldehydharzes.* Mittels der Zinkstaubreaction erhält man daraus zwischen 30 und 40 p. c. eines Kohlenwasserstoffgemisches, das aus Aethylbenzol, Meta- und Paraäthyltoluol und Methylnaphtalin besteht. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es Isophtalsäure und bei der Einwirkung von schmelzendem Aetzkali α-Oxyisophtalsäure, Oxytoluylsäure (Metahomosalicylsäure) und Metaxylenol, letztere Körper allerdings nur in geringen Quantitäten, während die Hauptmenge des Harzes beim Ansäuren der Schmelze als braunschwarze krümlige Masse herausfällt. Während des Schmelzens entweichen aromatisch riechende Dämpfe in grosser Menge und diese, passend condensirt, erweisen sich als Kohlenwasserstoffe, identisch mit den oben erwähnten, durch Reduction mit Zinkstaub entstehenden. Aus der Natur aller dieser Umwandlungsproducte, welche ausschliesslich aromatische sind, kann man den Schluss ziehen, dass das Aldehydharz ein Kohlenstoffscelett ähnlich den aromatischen Körpern besitzt und dass es in nächster Verwandtschaft zu den sogenannten Terpenharzen steht. (Wien. Anz. 1880. 46—47. [4.*] März. Wien. Barth's Labor.)

Z. H. Skraup, Ueber *Cinchomeronsäure.* Der Vf. weist nach, dass die durch Oxydation von Cinchoninsäure entstehende Pyridintricarbonsäure (früher Oxycinchomeronsäure genannt) beim vorsichtigen Erhitzen auf 120 bis 125° Kohlensäure abspaltet und Pyridindicarbonsäure liefert, welche mit der schon bekannten Cinchomeronsäure identisch ist. Einige Salze derselben werden beschrieben, sowie auch eine chlorwasserstoffsaure Verbindung und ein Chloroplatinat kennen gelehrt. Die Säure schmilzt bei 158—159°. (Wien. Anz. 1880. 46. [4.*] März. Wien. Lieben's Labor.)

R. Andreasch, Ueber die *Spaltung des Nitrosulfhydantoins mit Basen* und über eine neue Säure, die *Nitrosothioglykolsäure.* Die Nitrosothioglykolsäure entsteht durch eine ziemlich glatte Reaction beim Kochen des Nitrosofulfhydantoins mit Barythydrat neben

ranamid. Ihr Bariumsalz: $\frac{CHNOS}{COO}>Ba.H_2O$ ist schwer löslich oder bildet kleine Kry-
ıllchen. Das Silber- und Bleisalz sind gelbe unlösliche Niederschläge, die beim Erhitzen
vas verpuffen. Die freie Säure wird durch Zersetzen des Barium- oder Bleisalzes
t Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether erhalten; sie bildet im Wasser und Aether
ır lösliche gelbbräunliche Krystalle. Die sauren wässerigen Lösungen der Salze oder
r freien Säure sind sehr zersetzlich; durch Erhitzen werden sie in einigen Augenblicken
legt, bei gewöhnlicher Temperatur binnen 24 Stunden. Die ätherische Lösung und die
ckenen Verbindungen sind beständig. Die Zerlegung erfolgt unter Bildung von Rhodan,
hlensäure und Wasser:

$$C_2H_3NSO_3 = CO_2 + H_2O + CNSH.$$

e ausgezeichnetste Eigenschaft der Nitrosothioglykolsäure ist eine brillante Reaction mit senchlorid in saurer Lösung; die verdünnteste Lösung der Säure (oder eines Salzes in rdünnter HCe) färbt sich mit Eisenchlorid prächtig dunkelblau. Noch $^2/_{100}$ eines Milli-ımms in 1 ccm Wasser gelöst, geben die Reaction. (Wien. Anz. 1880. 42. [19.*] Febr. ien, Barth's Labor.)

K. Preis und **B. Raymann,** Ueber die *Einwirkung von Jod auf aromatische Ver-ıdungen mit langen Seitenketten. Cymol* lieferte bei Behandlung mit Jod bei höherer mperatur dieselben Kohlenwasserstoffe wie Terpentinöl (**79.** 263) unter denselben Um-nden. *Amylbenzol* gab neben brennbaren Gasen Benzol und Toluol, doch ist die Reaction ız analog wie beim Cymol. *Campher* gab dieselben Producte wie Cymol und Terpentinöl. er. Chem. Ges. **13.** 344—47. 8. März. 20. Febr. Prag.)

C. Senhofer und **C. Brunner,** Ueber directe *Einführung von Carboxylgruppen in ıenole und aromatische Säuren.* Die Vff. stellen aus Orcin durch Behandlung mit kohlen-ırem Ammon eine Säure von der Formel $C_8H_8O_4$ dar, geben Gewinnung und Eigen-ıaften derselben, sowie die Beschreibung mehrerer Salze. Die Säure ist isomer mit der sellinsäure und unterscheidet sich von dieser durch ihre geringe Löslichkeit in Wasser, vie durch eine blaue Eisenreaction. Bei der trockenen Destillation zerfällt sie wieder Orcin und Kohlensäure. (Ber. Chem. Ges. **13.** 56. 11. März. Innsbruck.)

S. Natanson, Ueber *Fittica's viertes Nitrophenol* (s. S. 203). Versuche, dasselbe nach r von F. angegebenen Methode darzustellen, lieferten nur reines Orthonitrophenol. (Ber. em. Ges. **13.** 415—17. 8. März. [23.* Febr.] Berlin.)

W. Suida und **S. Plohn,** Ueber das *o-Aethylphenol.* Aus dem Gemenge der beiden n Beilstein und Kuhlberg dargestellten Amidoäthylbenzole wurde durch Einwirkung n salpetriger Säure ein Aethylphenol und ein Nitroäthylphenol erhalten. Beim Schmelzen s Aethylphenoles mit Aetzkali wurde Salicylsäure gebildet, wodurch dasselbe als eine r Orthoreihe angehörende Verbindung charakterisirt wird. Dieses Aethylphenol ist so-t identisch mit dem von Ciamician bei der Destillation von Ammoniakgummiharz über ıkstaub erhaltenen Aethylphenol. Von diesem Aethylphenole wurden dargestellt: 1. Eine lfosäure und deren Barytsalz von der Zusammensetzung $C_8H_9SO_4Ba$; 2. ein Bromderivat, s bei der Destillation unter Abspaltung von Bromwasserstoff in ein gebromtes Oxystyrol ergeht; der Bariumverbindung des Bromoxystyrols kommt die Formel C_8H_6BrOBa + $_2O$ zu. 3. Durch Einwirkung von conc. Salpetersäure ein Nitroderivat, das sich als ein ıitroäthylphenol erwies. Die Untersuchung ergab, dass das von Beilstein und Kuhlberg t β bezeichnete Nitroäthylbenzol, sowie das zugehörige β Amidoäthylbenzol der Ortho-he angehören und dass das Paraamidoäthylbenzol bei der Behandlung mit salpetriger ure zerstört wird. (Wien. Anz. 1880. 40. [19.*] Febr. Wien, Ludwig's Labor.)

Beilstein und **A. Kurbatow,** Ueber *Dinitrobenzoësäure.* Die bei der Oxydation des und β-Dinitronaphtalins erhaltene Dinitrobenzoësäure, Schmelzp. 202°, ist, wie sich durch rstellung des Aethyläthers ergab, die bekannte symmetrische m-Dinitrobenzoësäure. er. Chem. Ges. **13.** 355. 8. März. [19. Febr.] Petersburg.)

C. Scheibler, *Vorkommen von Vanillin in gewissen Rübenrohzuckern.* Verf. hat die ıtersuchung eines aus dem Jahre 1865 stammenden, stark nach Vanille riechenden Ex-ctes aus (2 Centner) Rohzucker wieder aufgenommen und daraus Krystalle gewonnen, lche sich identisch mit Vanillin erweisen. Vgl. Lippmann, S. 205. (Ber. Chem. Ges. **13.** —40. 8. März. [23.* Febr.] Berlin.)

Ferd. Tiemann und **L. Friedländer,** Ueber *aromatische Amidosäuren. Phenylamido-igsäure,* C_6H_5—CH(NH_2)—COOH, Darstellung derselben aus Benzaldehydcyanhydrin u. oholischem Ammoniak und Verseifung des dabei gebildeten Amidocyanids des Benz-lehyds mittels Salzsäure. Sie stimmt vielfach mit dem Tyrosin, ja selbst mit dem Leucin erein. (Ber. Chem. Ges. **13.** 381—85. 8. März. [24.* Febr.] Berlin.)

J. v. Ossikovszki, Beitrag zur *Lehre über die chemische Constitution des Tyrosins u. atols.* Vf. kündigt Versuche zur Synthese beider Körper an, deren Ausführung er sich behält. (Ber. Chem. Ges. **13.** 328—34. 8. März. [10. Febr.] Klausenburg.)

E. Lippmann und **R. Lange,** Ueber *Oxycuminsäure.* Die Arbeit ist eine Fortsetzung er vor längerer Zeit begonnenen Untersuchung. Verschiedene Salze der Amidocumin-

säure, wie diese selbst, wurden analysirt. Die Ueberführung in die entsprechende Oxysäure erfolgt nach

$$2\,C_6H_3(NH_2)<^{C_3H_7}_{COOH} + 3\,NO = 5\,N + H_2O + 2\,C_6H_3(HO)<^{C_3H_7}_{COOH}.$$

Die Darstellung der Aethylamidocuminsäure u. ihres Silbersalzes wird ebenfalls beschrieben, jene der Dioxycuminsäure vorbehalten. (Wien. Anz. 1880. 48. [4.*] März. Wien.)

C. Etti, Ueber die *Gerbsäure der Eichenrinde.* Der Vf. stellt die Gerbsäure aus dem weingeistigen Auszuge der Eichenrinde durch Behandeln desselben mit Essigäther dar, in welchem dieselbe löslich ist. Sie stellt ein amorphes, röthlichweisses Pulver dar, dessen Analyse zu der Formel $C_{17}H_{16}O_9$ führte. Aus ihr wurden theils durch Erhitzen auf 140°, theils durch Kochen ihrer wässerigen Lösungen mit verdünnten Säuren 3 Anhydride erhalten. Erstes Anhydrid $C_{34}H_{30}O_{17}$, zweites $C_{34}H_{28}O_{16}$, und drittes $C_{34}H_{26}O_{15}$, von denen das erste identisch ist mit dem natürlichen Eichenrindenphlobaphen, das dritte mit dem Eichenrothe Oser's. Aus der Gerbsäure wurde durch Erhitzen derselben mit Säuren im geschlossenen Rohre nur Gallussäure neben Eichenroth erhalten. Wurde diese Operation unter Anwendung von HCl ausgeführt, so beobachtete man die Entwickelung eines mit grün gesäumter Flamme brennenden Gases (Chlormethyl). Die trockene Destillation der Gerbsäure lieferte in geringer Menge Brenzkatechin und ein Gemisch von öligen Producten, in welchen durch die angestellten Reactionen die Anwesenheit von Dimethylbrenzkatechin sehr wahrscheinlich gemacht werden konnte. Mit Kaliumhydrat geschmolzen, giebt die Gerbsäure, wie schon Grabowski gefunden hatte, Protocatechusäure, Brenzkatechin und Phloroglucin. Mit Emulsin digerirt, oder mit verdünnten Säuren gekocht, liefert dieselbe keine zuckerartige Substanz. Sie kann daher nicht als Glykosid betrachtet werden; ein Schluss, der sich übrigens schon aus den für die Anhydride gefundenen analytischen Zahlenwerthen ergiebt. (Wien. Anz. 1880. 61. [18.* März-] Wien. Barth's Labor.)

E. v. Gerichten, Zur *Constitution des Phtalylchloride*s. (Ber. Chem. Ges. **13.** 41? bis 422. 8. März. [27.* Febr.] München, Acad. d. Wiss.)

Ira Remsen, Ueber die *Oxydation der Sulfaminmetatoluylsäure.* Verf. hat früher (1878) gezeigt, dass die hierbei (durch Kaliumpermanganat) entstehende Säure *Sulfo-isophtalsäure* ist. Den hiergegen von Jacobsen (S. 131) erhobenen Zweifeln stellt Vf. neue Beweise gegenüber. (Ber. Chem. Ges. **13.** 347—51. 8. März. [9. Febr.] Baltimore.)

Eugen Fischer, Ueber *Phenanthrendisulfosäure* und einige ihrer Derivate. Sie wurde durch Behandeln von 1 Phenanthren mit 4 Pyroschwefelsäure erhalten. Ba-Salz, $C_{14}H_8(SO_3)_2Ba$, weisses Pulver, K-Salz, $C_{14}H_8(SO_3K)_2$. Die Natronschmelze des letzteren wurde mit Aether extrahirt, der Auszug mit Schwefelammonium behandelt und das Product durch Kochen mit Salzsäure zersetzt, worauf sich aus dem Filtrate (vom S) Flocken absetzten, die zu einer hellgelben, noch nicht genügend erforschten Masse erstarrten. Mit KCy destillirt, giebt obiges K-Salz stickstofffreie weisse Nadeln und ein gelbliches Nitril, welches beim Verseifen in eine Carbonsäure übergeht, die mit Resorcin einen dem von Baeyer entdeckten Fluoresceïn ähnlichen Körper zu liefern scheint. Um direct zu einer Dicarbonsäure zu gelangen, versuchte Verf. die von V. Meyer entdeckte Synthese (Schmelzen des K-Salzes mit ameisensaurem Natron). Die Schmelze verläuft anscheinend glatt, beim Ansäuern entweicht viel Schwefelwasserstoff und es entsteht eine braune Fällung. Es wurde filtrirt und das Filtrat mit Aether erschöpft. Der Rückstand der ätherischen Lösung wurde ebenso wie die direct erhaltene Fällung wiederholt in Alkalihydroxyd gelöst und mit Säure gefällt. So wurde auch hier eine Substanz erhalten, die mit Resorcin einen fluoresceïnähnlichen Körper gab. Dieselbe ist jedoch gemengt mit schwefelhaltigen, wie es scheint thiophenolartigen Körpern, deren Entfernung bis jetzt nicht gelang. (Ber. Chem. Ges. **13.** 314—16. 8. März. [4. Febr.] Stuttgart, Chem.-techn. Labor.)

Eugen Fischer, Ueber eine Reihe *neuer Farbstoffe.* Durch Erhitzen *der Phenanthrendisulfosäure* (s. die vorige Notiz) mit Phenolen wurden schön gefärbte Condensationsproducte erhalten, die mit den von Baeyer entdeckten Phtaleïnen die grösste Aehnlichkeit zeigen; mit Resorcin entsteht z. B. *Phenanthrensulfeïnresorcin*, $C_{26}H_{18}O_7S_2$ (annähernd):

$$2\,C_6H_6O_2 + C_{14}H_8(SO_3H)_2 - 3\,H_2O = C_{26}H_{18}O_7S_2$$

[besonders schön gefärbte Producte sind die Rosanilinsalze des Sulfeïns]; mit Pyrogallol entsteht ein entsprechendes Product.

Auch *Phenoldisulfosäure* giebt mit Phenolen eine analoge Reaction.

Schliesslich macht Vf. Angaben über eine vortheilhafte Darstellung der Phenanthrendisulfosäure. (Ber. Chem. Ges. **13.** 317—19. 8. März. [4. Febr.] Stuttgart, Chemisch-techn. Laboratorium.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Nadina Sieber, Ueber die *angebliche Umwandlung des Eiweisses in Fett beim Reifen des Roquefortkäses.* Die auffallendste Veränderung, welche dieser Käse beim Altwerden

idet, ist der Wasserverlust, die Vertrocknung. Die Zunahme an Fett ist nur eine einbare, denn wenn man den Procentgehalt auf 100 Thle. trockner Substanz bezieht, erhält man für das Fett und die Proteïnsubstanzen (Caseïn + lösliches Eiweiss) folden Gehalt:

	Fett	Eiweiss
Frischer Käse in 100 Thln. trockner Substanz	53,91 p. c.	40,80 p. c.
Nach einmonatlichem Liegen	49,94 „	40,53 „
Alter Käse	56,14 „	37,78 „

Der nur um Weniges höhere Fettgehalt im alten Käse kann einfach in der Verschieden- der Bereitung — mehr oder weniger abgerahmter Milch — bedingt sein. Auch durch Umstand, dass durch Bildung flüchtiger Producte aus dem Eiweiss der Procentgehalt letzteren sich vermindert, wird der Fettgehalt in Procenten ein wenig erhöht. Es ist ıerkenswerth und für die Fäulniss charakteristisch, dass in dem alten Käse, in welchem eits ein Theil des Eiweisses in Leucin, Tyrosin, flüchtige Fettsäuren und Ammoniak gewandelt worden, die Menge des unveränderten, aus der alkalischen Lösung durch igsäure fällbaren Caseïns noch immer eine sehr beträchtliche ist.

Ausser der Vertrocknung ist die zweite wesentliche Veränderung, die der Käse beim fen erleidet, „der Eiweisszerfall". Die Zersetzung des Caseïns wird wohl vorwiegend ch die auf der Oberfläche des Käses befindlichen Schimmelvegetationen bewirkt. Die ducte, welche durch die Käsegährung aus dem Eiweiss gebildet werden, sind ziemlich gleichen, wie die aus den ersten Stadien der Fäulniss erzeugten. Charakteristisch für Schimmelgährung ist eine ölige Materie von eigenthümlichem Geruche, die aus dem tillate durch Aether aufgenommen wird. (Journ. pr. Chem. [N. F.] **21.** 203—21. Mitte r. Bern, Nencki's Labor.)

Paul Cazeneuve, Ueber *Milchsäuregährung im Harn.* Der Vf. hat gefunden, dass charose, Lactose und Glykose im Harn in Milchsäure übergehen, sobald dieser durch moniakbildung alkalisch geworden ist. Mit anderen Worten: ein Harn, dessen Harn- f in Ammoniumcarbonat übergegangen ist, ist eine für die Milchsäuregährung des kers sehr geeignete Flüssigkeit. Aus dem Ammoniumcarbonat wird Lactat. Wenn die ıge des Zuckers gross genug ist, geht die alkalische Reaction des Harns nach einigen en in die saure über. Das Ammoniumcarbonat spielt hierbei die Rolle des Calcium- r Zinkcarbonats bei der gewöhnlichen Milchsäuregährung. Die mikroskopische Unter- ıung liess inmitten zahlreicher Bacterien das Milchsäureferment Pasteur's erkennen. e Aussaat des letzteren wurde niemals vorgenommen, höchstens wurde den frischen nen bereits alkalisch gewordener zugesetzt. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **1.** 212—15. März.)

Th. Weyl und **Bischoff,** Ueber *den Kleber.* In dieser Arbeit beschreibt Vf. Ver- ıe, welche es wahrscheinlich machen, dass der Kleber im Mehl nicht präformirt ent- en ist, sondern aus dem *Pflanzenmyosin* (**78.** 151) entsteht, wobei wohl ein Ferment virkt. (Ber. Chem. Ges. **13.** 367—69. 8. März. [26. Febr.]).

J. Ossikovszky, Ueber *Zimmtaldehyd als Spaltungsproduct bei der Fibrin-Pankreas- lauung.* Vf. hat unter den flüchtigen Producten der Fibrin-Pankreasverdauung einen per beobachtet, welcher beim Abdampfen mit Salzsäure starken Zimmtaldehydgeruch vickelte. Hierdurch erklärt sich die von den Gebr. Salkowski entdeckte Bildung der nylpropion- und Phenylessigsäure bei der Fäulniss der Eiweisskörper. Die Zimmtsäure : durch Aufnahme von einem Molekül Wasserstoff in Phenylpropionsäure über:

$$C_6H_5-CH-CH-COOH + H_2 = C_6H_5-CH_2-CH_2-COOH,$$

diese durch Oxydation in Phenylessigsäure.

$$C_6H_5-CH_2-CH_2-COOH + O_3 = C_6H_5-CH_2-COOH + CO_2 + H_2O,$$

Phenylessigsäure wird weiter oxydirt und liefert die Benzoësäure,

$$C_6H_5-CH_2-COOH + O_3 = C_6H_5-COOH + CO_2 + H_2O,$$

che im Organismus, gepaart mit Glykokoll, in Form der Hippursäure und durch den n ausgeschieden wird. (Ber. Chem. Ges. **13.** 326—28. 8. März. [12. Febr.] Klausenb.)

8. Technische Chemie.

F. Stolba, Analysen von sogen. *Pfannensalze.* Der Untersuchung wurden 2 Proben rzogen, eine von Ebensee und eine von Galizien. Die Probe enthielt:

	Ebensee	Galizien
Chlornatrium	80,36 p. c.	91,64 p. c.
Schwefelsaures Natrium	5,32 „	—
„ Kalium	2,38 „	0,54 „
„ Calcium	7,46 „	6,05 „
„ Magnesium . . .	0,91 „	0,37 „
In Wasser nicht löslich (meist Eisenoxyd vom Pfannenboden) . . .	0,08 „	0,06 „
Wasser	4,00 „	1,34 „

Beide Pfannensalze bestanden aus grossen zolldicken Stücken, an deren Unterseite stellenweise Eisenoxyd festsass. (Sitzungsber. d. k. böhm. Ges. d. Wiss. April. [6.* Febr.] Vom Vf. eingesandt. Prag.)

C. **Engler**, *Ueber die Bestimmung der Feuergefährlichkeit des Petroleums.* Vf. erinnert zunächst an die Ursachen, welche die Feuergefährlichkeit des Petroleums bedingen, hebt insbesondere die Gründe hervor, welche gerade in neuerer Zeit eine sorgfältige Controle des amerikanischen Erdöls bezüglich hinreichender Raffination nothwendig erscheinen lassen und bespricht dann die in Vorschlag gebrachten Prüfungs-Methoden von principiellen und praktischen Gesichtspunkten aus. Er verwirft dabei alle diejenigen Methoden, bei welchen auf die Feuergefährlichkeit aus dem Grad der zunehmenden Dampfspannung des Oeles geschlossen wird, denn bei der Verschiedenartigkeit der die Feuergefährlichkeit bedingenden Kohlenwasserstoffe bezüglich ihrer Feuchtigkeit lasse sich ein constantes Verhältniss zwischen Grösse der Dampfspannung eines Oeles bei verschiedenen Temperaturgraden und Feuergefährlichkeit nicht blos nicht erweisen, erscheine vielmehr vollständig unmöglich. Aber auch fast die sämmtlichen übrigen Apparate, die auf dem Princip beruhen, die Temperatur zu bestimmen, bei welcher das Petroleum durch Erwärmen entzündbare und explosive Gemische mit Luft bildet, ergeben nach Ansicht des Vortragenden nur sehr unzutreffende Resultate. Je nach der Schnelligkeit der Erhitzung, der Höhe des Oelniveau's in dem Prüfungsgefässe und der Form und Grösse des letzteren, je nachdem man mit offenen oder geschlossenen Apparaten arbeitet und nach der Art der Application des zur Entzündung verwendeten Flämmchens etc. werden vollständig von einander abweichende Resultate erhalten, Resultate, die nach den gemachten Erfahrungen bei den üblichen Apparaten 10° Differenz zeigen können.

Der neue amerikanische Petroleum-Prüfer von **Sayboldt** bedingt einen Fortschritt — Anwendung des electrischen Funkens zur Entzündung des explosiven Gasgemisches — doch lässt sich ein grosser Mangel desselben — Erhitzung des Erdöls in einem offenen bis zum Rand gefüllten Gefäss — nicht verkennen. Alle Bestimmungen mit diesem Apparate fallen bezüglich der Entzündungstemperatur zu hoch aus, d. h. ergeben ein Resultat, nach welchem die Feuergefährlichkeit des Materials zu Gunsten der Lieferanten und zu Ungunsten der Consumenten zu niedrig taxirt wird. Als dem Princip nach neu wird von dem Vf. der von **Victor Meyer** (**79**. 730) in dessen „Gutachten betr. eine Verordnung über den Verkehr mit Petroleum etc." beschriebene Apparat hervorgehoben. Der auf $^1/_4$ mit Petroleum gefüllte, mit Kork verschlossene und Thermometer versehene Cylinder (à 200 ccm.) wird in heissem Wasser auf bestimmte Temperaturgrade erwärmt und kräftig geschüttelt; der Kork wird von Zeit zu Zeit gelüftet und durch Einführung eines Flämmchens in den leeren Theil des Cylinders auf die Anwesenheit explosiver Gase geprüft. Nur bei sorgfältigster Beobachtung einer Reihe von Vorsichtsmassregeln erhält man mit dem Apparate zufriedenstellende Resultate und Victor Meyer, der sich mit dem Gegenstande nicht weiter befasste, hat desshalb selbst den Wunsch nach weiterer Umbildung seiner Methode ausgesprochen.

Bei seinen Untersuchungen über den Gegenstand ist Vf. in Gemeinschaft mit **Haass** zur Herstellung des folgenden neuen Apparates zur Prüfung des Petroleums auf Feuergefährlichkeit gelangt. Das Oel befindet sich — genau bis zu einer Marke — in einem ca. 10 cm hohen, 5 cm weiten, starken Glascylinder, der oben durch abnehmbaren Messingdeckel verschlossen ist. Durch den Deckel führen in das Gefäss: ein Thermometer, ein kleiner Kühler, sowie zwei Platindrähte zur Erzeugung eines electrischen Funkens $^1/_2$—1 cm über dem Oelniveau. Der Rest des Deckels wird eingenommen durch 2 in Scharnieren laufende halbrunde Klappen, die sich bei der stattfindenden Explosion öffnen. Der ganze Glascylinder hängt in einem grösseren, zunächst mit kaltem Wasser gefüllten Glasgefäss und letzteres wird bei Gebrauch des Apparates auf einem kupfernen Wasserbade so langsam erwärmt, dass die Temperatur des Oeles und die des umgebenden Wassers keine grössere Differenz als 3° zeigen. Sowie man die Temperatur der Bildung eines explosiven Gasgemisches für gekommen erachtet, lässt man von Grad zu Grad einen kurzen Funken überspringen. Ein kleiner Inductionsapparat ist für letzteren Zweck jedenfalls am bequemsten, doch kann auch jeder beliebige andere Funkengeber, Leydner Flasche, Electrophor etc. dazu benutzt werden. Schliesslich wurde ein zweiter Apparat mit noch engerem Glascylinder, und überhaupt compendiöser gehalten, zugleich nach dem V. Meyer'schen Princip zum Schütteln eingerichtet, vorgezeigt. Beide Apparate geben für sich sehr übereinstimmende Zahlen (die Differenzen betragen höchstens $^1/_2$°), doch fallen die Resultate mit letzteren, wie dies auch zu erwarten ist, durchschnittlich um $^1/_2$° niedriger aus, als die mit dem ersteren. Des bequemeren Arbeitens wegen wird jedoch der zuerst beschriebene Apparat zur allgemeinen Verwendung empfohlen. Gegenüber dem Sayboldt'schen Petroleum-Prüfer geben die beiden beschriebenen Apparate den Entflammungspunkt um 8 resp. 8$^1/_2$° niedriger an. Wo sich also mittels derselben der Entflammungspunkt 28° z. B. ergiebt, findet man nach Sayboldt 36 oder 37°. Es ist dies eine geradezu ausschlaggebende Differenz, denn notorisch überschreitet das Petroleum in den üblichen Lampen sehr oft di

emperatur von 28°, während es nur ganz ausnahmsweise einmal 36° warm wird. Der tztere Temperaturgrad wird auch von V. Meyer als Entflammungsminimum in Vorschlag ebracht. Von den im Handel befindlichen Petroleumssorten zeigen nun aber nach zahlich ausgeführten Bestimmungen im geschlossenen Apparate nur wenige einen Feuer-Test on 30°, geschweige denn 36°, die meisten geben schon bei 20—25° brennbare Dämpfe und die Gefahr einer Explosion ist dessbalb auch in den meisten unserer Petroleummpen vorhanden. Es erklären sich hierdurch zur Genüge die vielen Brände, die durch etroleum hervorgerufen werden und deren Zahl nach dem Vereinsblatt des Verbandes utscher Feuerversicherungsgesellschaften im Jahre 1877 schon 403, darunter 260 mit xplosion, betragen hat. (Tagebl. d. Ntf. Ver. in Baden-Baden. 1879. 189—90.)

C. Engler, Ueber den *Cumolgehalt des pennsylvanischen Petroleums* nach Versuchen n Bock. Diesen Versuchen zufolge enthält gewöhnliches käufliches Petroleum ca. 0,2 c. Cumol, was unter Zugrundelegung der Petroleum-Einfuhr der letzten Jahre ein Quanm von 1,4 Mill. Kilogr. jährlich in Form von Petroleum in Deutschland importirten Cuols ausmacht. Der Petroleumäther enthält mindestens die gleiche Menge Cumol. 'agebl. d. Natf.-Vers. zu Baden-Baden 1879. 193.)

F. Stolba, Zusammensetzung der *Asche zweier Cigarettenpapiere*. Ein österreichisches apier (0,29 p. c. Asche): 19,19 CaO, 3,76 MgO, 26,96 Al_2O_3, 6,39 Fe_2O_3, 40,60 SiO_2. — Ein anzösisches Papier (1,32 p. c. Asche): 84,49 CaO, 1,98 MgO, 3,89 Al_2O_3, 1,80 Fe_2O_3, 6,10 O_2. (Sitzungsber. d. k. böhm. Ges. d. Wiss. April. [6. Febr.] Vom Vf. einges. Prag.)

Ueber das Glycyrrhizin,

von

J. Habermann.

(Fortsetzung.)

Das Rohproduct wurde in einer nicht allzu reichlichen Menge Eisessig nter Erwärmung bis zum Sieden gelöst, heiss filtrirt und in das kochende iltrat siedendes Wasser unter fleissigem Umschwenken nach und nach geossen. Jede neue Wassermenge bewirkte eine kreideweisse Ausscheidung, elche indessen Anfangs beim Umschwenken wieder verschwand. Das Hinfügen von kochendem Wasser zu der in mässigem Sieden erhaltenen Löng wurde so lange fortgesetzt, bis die Trübung eine bleibende wurde, hierf das Kölbchen vom Feuer genommen und sich selbst überlassen. Es hied sich nun rasch ein kreideweisser körniger Niederschlag aus, der sich ch dem Erkalten nicht mehr in bemerkenswerther Weise vermehrte, ausser an stellte das Kölbchen mit seinem Inhalte unter eine Glocke mit geanntem Kalk.

Dieser letztere Vorgang empfahl sich indessen nicht, weil das Product nn in der Regel durch braune harzige Ausscheidungen verunreinigt wurde. s erwies sich als viel zweckmässiger, nach etwa 24 stündigem Stehen durch n Leinwandfilterchen mit Benutzung einer Wasserstrahlpumpe zu filtriren, n Filterrückstand mit einer sehr geringen Menge Eisessig zu waschen, rischen Leinwand und Papier kräftig zu pressen und den Presskuchen in ner evacuirten Glocke über gebrannten Kalk von dem letzten Reste von sessig zu befreien. Wurde das beim Abfiltriren erhaltene Filtrat zum eden erhitzt und neuerdings kochendes Wasser hinzugefügt, so konnte nicht ten eine zweite Menge des Präparates erhalten werden, das kaum weniger n war als das erste Product, während durch Wasserzusatz bis zur völligen sfällung Producte resultirten, welche durch harzige Ausscheidungen mehr er weniger stark verunreinigt waren.

Das erste Product ist bei sorgfältiger Arbeit für die Analyse sofort rwendbar.

Die im Vorstehenden beschriebene Reinigungsmethode hat Vf. im Ver-

Betrachtet man, gestützt auf die bisher ermittelten Thatsachen, als au schliessliche Producte der Zersetzung der Glycyrrhizinsäure durch verdünnt kochende Schwefelsäure die Parazuckersäure und das Glycyrretin, so läs sich die Spaltung durch eine einfache Gleichung dann ausdrücken, wenn ma dem Glycyrretin statt der aus den Analysen gerechneten Zusammensetzun $C_{32}H_{49}NO_4$ die um 2 Atome Wasserstoff ärmere Formel $C_{32}H_{47}NO_4$ beileg Die Zersetzungsgleichung ist dann die folgende:

$$\underset{\text{Glycyrrhizinsäure}}{C_{44}H_{63}NO_{18}} + 2H_2O = \underset{\text{Glycyrretin}}{C_{32}H_{47}NO_4} + \underset{\text{Parazuckersäure.}}{2C_6H_{10}O_8}$$

Inwieweit eine solche Aenderung der aus den Ergebnissen der Analy abgeleiteten Glycyrretinformel thunlich und zulässig ist, wird aus der folge den Zusammenstellung ersichtlich:

	Gefunden	$C_{32}H_{49}NO_4$	$C_{32}H_{47}NO_4$
Kohlenstoff	75,10	75,14	75,44
Wasserstoff	9,76	9,58	9,23
Stickstoff	2,82	2,73	2,75

Wenn nun auch die Abweichungen der der Formel $C_{32}H_{47}NO_4$ entspr chenden Werthe von den Resultaten der Analyse bedeutender sind als je der Formel $C_{32}H_{49}NO_4$, und obwohl Vf. im Allgemeinen der Auffassung z neigt, dass den Ergebnissen der Analyse zum Wenigsten keine geringere B deutung beigelegt werden darf, als den Zersetzungs- oder Umsetzungsgleich ungen, so nimmt Verf. keinen Anstand, sich für die Formel $C_{32}H_{47}NO_4$ z erklären, und das hauptsächlich darum, weil die Uebereinstimmung zwische den Forderungen dieser Formel und den analytischen Ergebnissen imm noch eine befriedigende ist und weil es bei so hochatomigen Körpern de doch seine Schwierigkeiten hat, ihre Zusammensetzung aus den Ergebniss der Analyse allein völlig richtig zu finden.

Die Prüfung der Richtigkeit obiger Gleichung versuchte Vf. nach dem Vorgange von Gor BESANEZ durch Ermittelung der Gewichtsmengen der sich bildenden Zersetzungsproducte aus ge genen Mengen Glycyrrhizinsäure. Das Verfahren war im Allgemeinen das früher angegebene, n dass als nothwendige Ergänzung die zur Zersetzung bestimmte Substanzmenge vor der Wägu sorgfältig bei 100° im Vacuum getrocknet wurde, wie denn auch das als Zersetzungsproduct res tirende Glycyrretin bei 100° getrocknet und gewogen wurde. Die Versuche ergaben im Mi 58,65 Glycyrretin. Die Gleichung $C_{44}H_{63}NO_{18} + 2H_2O = C_{32}H_{47}NO_4 + 2C_6H_{10}O_8$ verla 57 p. c. Glycyrretin.

Im Hinblick auf die Schwierigkeiten, welchen man bei der Ermittelu solcher Werthe bei der Zersetzung organischer Substanzen begegnet, ka die Uebereinstimmung zwischen den Forderungen der Gleichung und den E gebnissen der Versuche wohl als völlig befriedigend bezeichnet werden. Da von der Ermittelung des Gewichtes der Parazuckersäure abgesehen wurd findet seine Rechtfertigung in den Eigenschaften der Substanz.

Durch das bisher Mitgetheilte kann man wohl mit einiger Berechtigu annehmen, dass es dem Verf. gelungen ist, die Vorgänge bei der Zersetzu der Glycyrrhizinsäure klargelegt zu haben. Nicht so glücklich war er b seinen Versuchen, die Natur des einen Spaltungsproductes, des Glycyrreti und dessen Stellung im chemischen Systeme sicherzustellen. Dieser Körp gehört in die Kathegorie jener Substanzen, welche den heutigen Hülfsmitte der Wissenschaft ausserordentliche Schwierigkeiten entgegensetzen. Im Nac stehenden ist dasjenige mitzutheilen, was durch eine grosse Anzahl von E rimenten über das Glycyrretin ermittelt werden konnte.

Diacetylglycyrretin. Wurde Glycyrretin mit Acetylchlorid erwärmt, so löste sich dasselbe unter
wickelung reicher Mengen von Chlorwasserstoffsäure und es hinterblieb nach dem Abdestilliren
überschüssig angewendeten Chloracetyles eine braun gefärbte gummiartige Masse, welche in
ssig gelöst und filtrirt wurde. Aus dem Filtrate schied sich das Acetylproduct des Glycyrretins
Form einer kreideweissen, undeutlich krystallinischen Masse in nicht sehr reichlicher Menge aus,
he mit Eisessig und Alkohol weiter gereinigt, bei 100° im Vacuum getrocknet und analysirt
de, woraus sich die Formel $C_{32}H_{45}NO_4(C_2H_3O)_2$ ergab. Der Körper schmilzt bei 217°, ist un-
ch in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Unter dem Mikroskope erscheint er in
regaten undeutlich entwickelter Krystallindividuen. Wie der Versuch lehrte, erhält man die-
e Substanz von der angegebenen Zusammensetzung und den angeführten Eigenschaften, wenn
das Glycyrretin mit Essigsäureanhydrid behandelt.

Mononitroglycyrretin. Bei der Einwirkung conc. reiner Salpetersäure auf Glycyrretin unter
siger Erwärmung löste sich der Körper ohne merkliche Gasentwickelung, und beim darauffol-
den Verdünnen mit Wasser fiel in fast weissen Flocken eine Substanz heraus, welche, wie die
lyse zeigte, das Mononitroproduct des Glycyrretins darstellt. Die Verbindung wurde noch leichter
er Art erhalten, dass man das Glycyrretin in möglichst wenig Eisessig löste, zu der Lösung
mehrfache Volumen conc. Salpetersäure hinzufügte, durch einige Zeit mässig erwärmte etc. Die
igung des Körpers wurde durch wiederholtes Auflösen in Alkohol, Filtriren der alkoholischen
ung und Ausfällen mit Wasser bewerkstelligt. Krystallisirt konnte die Substanz nicht erhalten
len. Sie erscheint im reinen trockenen Zustande als ein fast rein weisses Pulver, welches sich
t in Eisessig und in Alkohol, nicht aber in Wasser löst, beim Erhitzen auf dem Platinbleche
ilzt, sich entzündet und ruhig abbrennt. Die Analyse der im Vacuum bei 100° getrockneten
tanz ergab die Formel $C_{32}H_{46}(NO_2)NO_4$.

Wurde das Glycyrretin mit Salpetersäure bei Kochhitze andauernd behandelt, so trat reichliche
wickelung von Untersalpetersäure zunächst ein. Wurde das Kochen genügend lange fortgesetzt,
onnte durch Wasserzusatz nichts mehr gefällt werden. Nach dem Absättigen mit Bariumcar-
t, Eindampfen zur Trockniss wurde durch Extraction des Rückstandes mit Alkohol eine Sub-
erhalten, welche nach den Ergebnissen der Analyse und nach anderweitigen Beobachtungen
in Gemenge verschiedener Producte betrachtet werden muss. Aus dem Umstande, dass der
per beim Erhitzen auf dem Platinbleche mit grosser Lebhaftigkeit verbrennt, kann vielleicht ge-
ssen werden, dass sich in dem Gemenge auch mehrfach nitrirte Producte vorfinden.

Bromglycyrretin. Ein flüchtiger Versuch hatte gelehrt, dass Brom auf in Eisessig gelöstes Gly-
etin einwirkt. Um die hierbei entstehenden Producte zu erhalten, wurde Glycyrretin in einer
zu grossen Menge Eisessig gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und in diese durch Eisessig
ünntes Brom eingetropft. Es entwickelte sich Bromwasserstoffsäure und zum Schluss entwich
dieser Brom als solches. In diesem Momente wurde die Operation unterbrochen. In einigen
n hatte sich schon während der Bromirung ein weisser Niederschlag gebildet, der in anderen
n erst beim längeren Stehen der Flüssigkeit unter einer Glocke über Kalk entstand. Derselbe
le durch Filtration mit einer Wasserstrahlpumpe und unter Benutzung eines Leinwandfilterchens
der Flüssigkeit getrennt, zwischen Leinwand und Papier kräftig gepresst und durch Umkrystal-
n aus Chloroform gereinigt. Die Verbindung repräsentirte nach dieser Reinigung ein deutlich
okrystallinisches, fast farbloses Pulver ohne Geruch und Geschmack. Sie ist unlöslich in kaltem,
in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Eisessig, doch ziemlich leicht
h in siedendem Chloroform. Der Körper schmilzt erst bei hoher Temperatur und ist nicht
Zersetzung flüchtig. Wie die Analyse beweist, kommt ihm die Formel $C_{32}H_{43}Br_4NO_4$ zu.

Die vom Tetrabromglycyrretin getrennte Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade bis zur
kne abgedampft und der Rückstand mit heissem Alkohol ausgezogen. Hierbei löste sich die
te Menge desselben zu einer gelb gefärbten Flüssigkeit, welche zur Abscheidung einer kleinen
ge in derselben suspendirten Harzes nach dem völligen Erkalten filtrirt wurde. Die Lösung
le mit Wasser fractionirt gefällt und das Auflösen in Alkohol mit darauffolgender Fällung mehr-
wiederholt. Schliesslich wurde als Hauptproduct eine gelblichweisse, amorphe, bröckelige Masse
ten, welche sich nicht in Wasser, wohl aber, und zwar mit Leichtigkeit, in Alkohol und Eis-
löste. Die Ergebnisse mehrerer Analysen sprechen dafür, dass die Substanz ein Gemenge von
- und Dibromglycyrretin darstellt. Versuche, diese beiden Verbindungen zu trennen, lieferten
befriedigendes Resultat.

Zur weiteren Charakteristik des Glycyrretins hat Verf. versucht, ausser
in Vorstehendem beschriebenen noch andere seiner Derivate zu er-
en (s. nächste Nr.).

(Fortsetzung folgt.)

Betrachtet man, gestützt auf die bisher ermittelten Thatsachen, als a schliessliche Producte der Zersetzung der Glycyrrhizinsäure durch verdün kochende Schwefelsäure die Parazuckersäure und das Glycyrretin, so lä sich die Spaltung durch eine einfache Gleichung dann ausdrücken, wenn m dem Glycyrretin statt der aus den Analysen gerechneten Zusammensetzu $C_{32}H_{49}NO_4$ die um 2 Atome Wasserstoff ärmere Formel $C_{32}H_{47}NO_4$ beil Die Zersetzungsgleichung ist dann die folgende:

$$\underset{\text{Glycyrrhizinsäure}}{C_{44}H_{63}NO_{18}} + 2H_2O = \underset{\text{Glycyrretin}}{C_{32}H_{47}NO_4} + \underset{\text{Parazuckersäure.}}{2C_6H_{10}O_8}$$

Inwieweit eine solche Aenderung der aus den Ergebnissen der Anal abgeleiteten Glycyrretinformel thunlich und zulässig ist, wird aus der folg den Zusammenstellung ersichtlich:

	Gefunden	$C_{32}H_{49}NO_4$	$C_{32}H_{47}NO_4$
Kohlenstoff	75,10	75,14	75,44
Wasserstoff	9,76	9,58	9,23
Stickstoff	2,82	2,73	2,75

Wenn nun auch die Abweichungen der der Formel $C_{32}H_{47}NO_4$ entsp chenden Werthe von den Resultaten der Analyse bedeutender sind als j der Formel $C_{32}H_{49}NO_4$, und obwohl Vf. im Allgemeinen der Auffassung neigt, dass den Ergebnissen der Analyse zum Wenigsten keine geringere deutung beigelegt werden darf, als den Zersetzungs- oder Umsetzungsglei ungen, so nimmt Verf. keinen Anstand, sich für die Formel $C_{32}H_{47}NO_4$ erklären, und das hauptsächlich darum, weil die Uebereinstimmung zwisc den Forderungen dieser Formel und den analytischen Ergebnissen im noch eine befriedigende ist und weil es bei so hochatomigen Körpern d doch seine Schwierigkeiten hat, ihre Zusammensetzung aus den Ergebnis der Analyse allein völlig richtig zu finden.

Die Prüfung der Richtigkeit obiger Gleichung versuchte Vf. nach dem Vorgange von Go Besanez durch Ermittelung der Gewichtsmengen der sich bildenden Zersetzungsproducte aus g genen Mengen Glycyrrhizinsäure. Das Verfahren war im Allgemeinen das früher angegebene, dass als nothwendige Ergänzung die zur Zersetzung bestimmte Substanzmenge vor der Wä sorgfältig bei 100° im Vacuum getrocknet wurde, wie denn auch das als Zersetzungsproduct r tirende Glycyrretin bei 100° getrocknet und gewogen wurde. Die Versuche ergaben im M 58,65 Glycyrretin. Die Gleichung $C_{44}H_{63}NO_{18} + 2H_2O = C_{32}H_{47}NO_4 + 2C_6H_{10}O_8$ verl 57 p. c. Glycyrretin.

Im Hinblick auf die Schwierigkeiten, welchen man bei der Ermittel solcher Werthe bei der Zersetzung organischer Substanzen begegnet, k die Uebereinstimmung zwischen den Forderungen der Gleichung und den gebnissen der Versuche wohl als völlig befriedigend bezeichnet werden. D von der Ermittelung des Gewichtes der Parazuckersäure abgesehen wu findet seine Rechtfertigung in den Eigenschaften der Substanz.

Durch das bisher Mitgetheilte kann man wohl mit einiger Berechtig annehmen, dass es dem Verf. gelungen ist, die Vorgänge bei der Zersetz der Glycyrrhizinsäure klargelegt zu haben. Nicht so glücklich war er seinen Versuchen, die Natur des einen Spaltungsproductes, des Glycyrret und dessen Stellung im chemischen Systeme sicherzustellen. Dieser Kör gehört in die Kathegorie jener Substanzen, welche den heutigen Hülfsmitt der Wissenschaft ausserordentliche Schwierigkeiten entgegensetzen. Im Na stehenden ist dasjenige mitzutheilen, was durch eine grosse Anzahl von perimenten über das Glycyrretin ermittelt werden konnte.

Diacetylglycyrretin. Wurde Glycyrretin mit Acetylchlorid erwärmt, so löste sich dasselbe unter wickelung reicher Mengen von Chlorwasserstoffsäure und es hinterblieb nach dem Abdestilliren überschüssig angewendeten Chloracetyles eine braun gefärbte gummiartige Masse, welche in ssig gelöst und filtrirt wurde. Aus dem Filtrate schied sich das Acetylproduct des Glycyrretins Form einer kreideweissen, undeutlich krystallinischen Masse in nicht sehr reichlicher Menge aus, che mit Eisessig und Alkohol weiter gereinigt, bei 100° im Vacuum getrocknet und analysirt de, woraus sich die Formel $C_{32}H_{45}NO_4(C_2H_3O)_2$ ergab. Der Körper schmilzt bei 217°, ist unch in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Unter dem Mikroskope erscheint er in regaten undeutlich entwickelter Krystallindividuen. Wie der Versuch lehrte, erhält man diee Substanz von der angegebenen Zusammensetzung und den angeführten Eigenschaften, wenn das Glycyrretin mit Essigsäureanhydrid behandelt.

Mononitroglycyrretin. Bei der Einwirkung conc. reiner Salpetersäure auf Glycyrretin unter siger Erwärmung löste sich der Körper ohne merkliche Gasentwickelung, und beim darauffolden Verdünnen mit Wasser fiel in fast weissen Flocken eine Substanz heraus, welche, wie die lyse zeigte, das Mononitroproduct des Glycyrretins darstellt. Die Verbindung wurde noch leichter er Art erhalten, dass man das Glycyrretin in möglichst wenig Eisessig löste, zu der Lösung mehrfache Volumen conc. Salpetersäure hinzufügte, durch einige Zeit mässig erwärmte etc. Die nigung des Körpers wurde durch wiederholtes Auflösen in Alkohol, Filtriren der alkoholischen ung und Ausfällen mit Wasser bewerkstelligt. Krystallisirt konnte die Substanz nicht erhalten den. Sie erscheint im reinen trockenen Zustande als ein fast rein weisses Pulver, welches sich t in Eisessig und in Alkohol, nicht aber in Wasser löst, beim Erhitzen auf dem Platinbleche milzt, sich entzündet und ruhig abbrennt. Die Analyse der im Vacuum bei 100° getrockneten stanz ergab die Formel $C_{32}H_{46}(NO_2)NO_4$.

Wurde das Glycyrretin mit Salpetersäure bei Kochhitze andauernd behandelt, so trat reichliche wickelung von Untersalpetersäure zunächst ein. Wurde das Kochen genügend lange fortgesetzt, konnte durch Wasserzusatz nichts mehr gefällt werden. Nach dem Absättigen mit Bariumcart, Eindampfen zur Trockniss wurde durch Extraction des Rückstandes mit Alkohol eine Sub- erhalten, welche nach den Ergebnissen der Analyse und nach anderweitigen Beobachtungen ein Gemenge verschiedener Producte betrachtet werden muss. Aus dem Umstande, dass der per beim Erhitzen auf dem Platinbleche mit grosser Lebhaftigkeit verbrennt, kann vielleicht gessen werden, dass sich in dem Gemenge auch mehrfach nitrirte Producte vorfinden.

Bromglycyrretin. Ein flüchtiger Versuch hatte gelehrt, dass Brom auf in Eisessig gelöstes Glyetin einwirkt. Um die hierbei entstehenden Producte zu erhalten, wurde Glycyrretin in einer t zu grossen Menge Eisessig gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und in diese durch Eisessig ünntes Brom eingetropft. Es entwickelte sich Bromwasserstoffsäure und zum Schluss entwich dieser Brom als solches. In diesem Momente wurde die Operation unterbrochen. In einigen en hatte sich schon während der Bromirung ein weisser Niederschlag gebildet, der in anderen en erst beim längeren Stehen der Flüssigkeit unter einer Glocke über Kalk entstand. Derselbe de durch Filtration mit einer Wasserstrahlpumpe und unter Benutzung eines Leinwandfilterchens der Flüssigkeit getrennt, zwischen Leinwand und Papier kräftig gepresst und durch Umkrystalen aus Chloroform gereinigt. Die Verbindung repräsentirte nach dieser Reinigung ein deutlich rokrystallinisches, fast farbloses Pulver ohne Geruch und Geschmack. Sie ist unlöslich in kaltem, in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Eisessig, doch ziemlich leicht ch in siedendem Chloroform. Der Körper schmilzt erst bei hoher Temperatur und ist nicht Zersetzung flüchtig. Wie die Analyse beweist, kommt ihm die Formel $C_{32}H_{43}Br_4NO_4$ zu.

Die vom Tetrabromglycyrretin getrennte Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade bis zur kne abgedampft und der Rückstand mit heissem Alkohol ausgezogen. Hierbei löste sich die ste Menge desselben zu einer gelb gefärbten Flüssigkeit, welche zur Abscheidung einer kleinen ge in derselben suspendirten Harzes nach dem völligen Erkalten filtrirt wurde. Die Lösung de mit Wasser fractionirt gefällt und das Auflösen in Alkohol mit darauffolgender Fällung mehr- wiederholt. Schliesslich wurde als Hauptproduct eine gelblichweisse, amorphe, bröckelige Masse lten, welche sich nicht in Wasser, wohl aber, und zwar mit Leichtigkeit, in Alkohol und Eis- löste. Die Ergebnisse mehrerer Analysen sprechen dafür, dass die Substanz ein Gemenge von o- und Dibromglycyrretin darstellt. Versuche, diese beiden Verbindungen zu trennen, lieferten befriedigendes Resultat.

Zur weiteren Charakteristik des Glycyrretins hat Verf. versucht, ausser in Vorstehendem beschriebenen noch andere seiner Derivate zu eren (s. nächste Nr.).

(Fortsetzung folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Zur Herstellung und Verwendung von Leuchtgas. 1. *Retortenofen mit G[...] feuerung* (D. P.), von H. Langner in Göppersdorf bei Steinkirche. — 2. *Retortenofen mit Regenera[...] feuerung* (D. P.), von K. Haupt u. G. Mendheim, in Brieg und Berlin. — Die *Generatoröfen [...] Münchener Gasanstalt.* (Polyt. Journ. **235.** 208—12. Anfang Februar.)

Neuerungen in der Zuckerfabrication. 1. Presse *für ausgelaugte Rübenschni[...]* oder ähnliche Stoffe von Röhrig und König (D. P.). — 2. *Glühofen für Knochenkohle*, von [...] Schreiber in Paris (D. R.) — 3. *Knochenkohleglühcylinder* mit innerem Heizrohr, von Ed. Hä[...] (D. P.) — 4. Ueber die *Wirkung der Knochenkohle*, von A. F. Avril; F. Barbet; Reinec[...] Stutzer. — 5. *Selbstthätige Spodiumwäsche* von Pittrof Havelka und Mesz in Karolinenthal [...] Prag (D. P.). — 6. *Glühcylinder für Knochenkohle*, von Klinghammer in Braunschweig (D. P.) [...] 7. Vorrichtung zum *Entleeren der Knochenkohlen-Glühöfen*, von A. Seyfferth in Braunschw[...] (D. P.). (Polyt. Journ. **235.** 127—30. 205—7. Januar und Februar.)

Patente: James Moser, Berlin. Neuerungen an *galvanischen Elementen.* Beschreibung s. [...] 545. (D. P. 7723. v. 22. Febr. 1879.) — Abel Jean Martin und Eugène Tessies, Pa[...] *Unverbrennliche Stoffe.* 8 Ammonsulfat, 2,5 Ammoncarbonat, 3 Borsäure, 1,7 Borax, 2 Stär[...] 100 Wasser; damit wurden die Stoffe getränkt. — 8 Borsäure, 15 Salmiak, 5 Kalifeldspath, [...] Gelatine, 50 Kleister, 100 Wasser; die Mischung wird mit dem Pinsel aufgetragen. (E. P. 117[...] 10. Jan. 1879.) — Sudheim und Kappen, Kassel. Herstellung von *Zündhölzern.* Zus.-Patent [...] 6051. (**79.** 736.) Ueberziehen der fertigen Hölzer zuerst mit Schwefel, oder Schwefel in Verbindu[...] mit Phenanthren, sodann mit in Aether gelöster Nitrocellulose und Copal oder Canadabalsam. (D. [...] 7784. v. 4. April. 1879.) — Thomas Griffiths und John Cawley, Birkenhead und Deptf[...] *Darstellung von Schwefelzink.* Zusammentreten von Zink- und Schwefeldampf in einer Kamm[...] deren Temperatur über den Siedepunkt des Schwefels liegt. (D. P. 8138. v. 29. März 1879.)

Inhalt: Andreasch, Spaltung des Nitrosulfhydantoins mit Basen 263. — Avril, A. F., Wirkung der K[...] chenkohle 272. — Barbet, F., Wirkung der Knochenkohle 272. — Beilstein und A. Kurbatow, Dinitroben[...] säure 263. — Berthelot, Einwirkung des Wasserstoffsuperoxydes auf Silberoxyd und metallisches Silber 257[...] Bremer, G. J. W., Spaltung der inactiven Aepfelsäure 262. — Cazeneuve, P., Milchsäuregährung im Harn [...] — Ciamician, G. L., Aldehydharz 262. — Eder, J. M. v., Zur Photochemie des Silbers 261. — Engler, C., [...] molgehalt des pensylvan. Petroleums 266. — Engler, C., und Haas, Bestimmung der Feuergefährlichkeit des [...] troleums 266. — Etti, C., Gerbsäure der Eichenrinde 264 — Fischer, E., Phenanthrendisulfosäure 264; Neue F[...] stoffe 264. — Gerichten, E. v., Constitution des Phtalylchlorides 26[...], — Griffiths, Th., und J. Cawley. [...] stellung von Schwefelzink 272. — Groeger, M., Schwefelverbindungen des Chroms 261. — Habermann, J., [...] cyrrhizin 267. — Hänel, Ed., Knochenkohleglühcylinder 272. — Haupt, K., und G. Mendheim, Retorten[...] mit Regenerativfeuerung 272. — Havelka, P., und Mesz, Selbstthätige Spodiumwäsche 272. — Klinghamm[...] Glühcylinder für Knochenkohle 272. — Langner, H., Retortenofen mit Gasfeuerung 272. — Leod, H. M., O[...] bildung bei der langsamen Verbrennung des Phosphors 257. — Lippmann, E., und E. Lange, Oxycumin[...] 263. — Martin, A. J., und E. Tessies, Unverbrennliche Stoffe 272. — Meyer, V., Beobachtungen über Da[...] dichten 257; Verhalten des Jods in hoher Temperatur 257; Dampfdichten der Alkalimetalle 259. — Meyer, V., [...] H. Züblin, Kenntniss des Chlors 257; Dichte des Bromdampfes bei Gelbgluth 257; Platinbromid 261. — Mo[...] J., Galvanische Elemente 272. — Münchener Gasanstalt, Generatoröfen 272. — Natanson, S., Fittica's vi[...] Nitrophenol 263. — Nilson, L. F., Platinjodonitrite 261. — Ossikovski, J. v., Chemische Constitution des I[...] dins und Skatols 263; Zimmtaldehyd als Spaltungsproduct bei der Fibrin-Pankreasverdauung 265. — Pohlis, [...] Cubischer Alaun 261. — Preis, K., und B. Raymann, Dichromsaure Salze 261; Einwirkung von Jod auf aro[...] Verbindungen mit langen Seitenketten 263. — Reincke, Wirkung der Knochenkohle 272. — Remsen, J., O[...] der Sulfaminmetatoluylsäure 264. — Röhrig und König, Presse für ausgelaugte Rübenschnitzel oder ähnl[...] Stoffe 272. — Sayboldt, Petroleum-Prüfer 266. — Scheibler, C., Vorkommen von Vanillin in gewissen Rü[...] rohzuckern 263. — Schreiber, T., Glühofen für Knochenkohle 272. — Senhofer, C., und C. Brunner, Ein[...] rung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren 263. — Seyfferth, A., Entleeren der Knoc[...] kohlen-Glühöfen 272. — Sieber, N., Angebliche Umwandelung des Eiweisses in Fett beim Reifen des Roquefort[...] 264. — Skraup, Z. H., Cinchomeronsäure 262. — Stolba, F., Einw. von Oxalsäure auf orthophosphorsaure[...] thium 259; Dilithiumoxalat 259; Krystallisirtes Kieselfluorstrontium 259; Pfannensalze 265; Asche zweier Cigaret[...] papiere 267. — Stutzer, Wirkung der Knochenkohle 272. — Sudheim und Kappen, Herstellung von Zünd[...] zern 272. — Suida, W., und S. Plohn, o-Aethylphenol 263. — Tiemann, F., u. L. Friedländer, Aromati[...] Amidosäuren 263. — Tommasi, D., Reduction des Chlorsilbers im Lichte 261. — Verwendung von Leuch[...] 272. — Weidel, H., und G. L. Ciamician, Ueber den animal. Theer. IV. Verh. des Knochenleimes bei [...] trocknen Destillation 262. — Weyl, Th., und Bischoff, Kleber 265.

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

No. 18. **Chemisches Central-Blatt.** 5. Mai 1880.

...int wöchentlich, der ...ng mit 6–8 Tafeln, ...und Namen-Register, ... system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

HARVARD COLLEGE LIBRARY

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

J. M. Crafts und **F. Meier**, Ueber die Dichte des *Jods bei höherer Temperatur*. ...eville fand bei seinen Untersuchungen über die Dampfdichten die des Jods bei 860° ... 1040° normal und benutzte dieselbe als Ausgangspunkt für die Dampfdichtebestimmung ...rer Körper. Nach V. Meyer dagegen beginnt sie über 590° abnorm zu werden. Zur ...scheidung dieses Widerspruches haben die Vff. neue Versuche angestellt. Bei diesen ...le die Temperatur nicht auf calorimetrischem Wege bestimmt und zwar aus folgenden ...nden: 1. Es ist schwierig, bei einem Dampfdichteversuche eine durch einen calorime...hen Versuch festgestellte Temperatur wieder zu erlangen. V. Meyer regelt die Ver...nung des Gases im Perrotofen durch einen graduirten Hahn, bestimmt und misst eine ...e Temperaturen, welche einem bekannten Gasverbrauche entsprechen. Die Vff. haben ...zahlreichen Versuchen die Menge des in einer Minute verbrauchten Gases gemessen ... gefunden, dass die Temperatur ganz erheblich mit dem Luftzuge variirte, so dass es ...Bestimmung der Temperatur nöthig wäre, auch die Luftmenge zu bestimmen, welche ...Ofen passirt; allein dies wäre nicht nur zu schwierig, sondern böte immer noch keine ...erheit für Erhaltung einer völlig gleichen Temperatur. 2. Die fundamentalen Daten ...calorimetrischen Methode sind für hohe Temperaturen noch ziemlich unsicher, und es ...irfte noch besonderer Versuche, um festzustellen, dass ein Platinblock, in einem Cylinder ... weichem Eisen erhitzt (V. Meyer), genau dieselbe Temperatur wie ein glasirter, in ... gleichen Feuerraume mit blosser Flamme erhitzter Porcellancylinder annimmt. Es ...int den Vffn. zweifelhaft, dass alle Theile eines mit der Flamme direct erhitzten Cy...ers die gleiche Temperatur annehmen; sie haben deshalb bei ihren Versuchen den ...nder mit einer Muffel von Eisen oder gebranntem Thone umgeben.

Für die Messung der Temperatur bedienten sie sich des unten (S. 274) erwähnten ...ahrens, und die Dichtebestimmungen folgten den Temperaturbestimmungen un...elbar nach. Durch eine sehr einfache Adjustirung wurde der Apparat in ein Luft...nometer mit constantem Drucke umgewandelt. Nachdem nun das Gefäss, welches ...zu verflüchtigende Substanz enthielt, eingeführt war, verschloss man hermetisch, und ...inem gegebenen Momente liess man sodann das Gefäss aus dem kalten Raume in den ...sen Raum des Thermometers fallen, worauf man die Volumvermehrung ablas. Jod ...le durch fractionirte Fällung aus seiner Lösung in Jodkalium genau nach den Angaben ... Stas gereinigt. In der folgenden Tabelle (s. nächste Seite) sind die Resultate von ...Meyer mit denen der Vff. zusammengestellt, doch wollen letztere es dahingestellt sein ...en, ob die Temperaturen genau zu vergleichen sind. Die Col. $\frac{D'}{D}$ giebt das Verhältniss ...chen der gefundenen und der theoretischen Dichte des Joddampfes, welche letztere ...h 8,786 ist.

V. Meyer schliesst aus seinen Versuchen, dass das Jod sich in gleicher Weise disso..., wie das aus Platinchlorür entwickelte Chlor, dass bei 1000° die Dichte auf 0,66 der ...malen sinkt und so bis 1570° constant verbleibt, welche er als die höchste des Perrot...s betrachtet. Die Verff. bestimmten dieselbe Temperatur auf weniger als 1400° und ...bei fanden sie eine Dichte noch unter $^2/_3$ der normalen, was nach V. Meyer die

Nach V. Meyer			Nach Crafts und Meier		
Temp.	Dichte D'	$\frac{D'}{D}$	Temp.	Dichte D'	$\frac{D'}{D}$
450°	8,84, 8,85	—	445°	8,70 8,78, 8,75	–
586	8,73, 8,71, 8,71	0,99	830—880	8,04, 8,11	0,[illegible]
842	6,68, 6,80, 6,80	0,77	1020—1050	7,02, 7,18, 6,83	0,[illegible]
1030	5,75 5,74	0,66	1275	6,07, 5,57	0,[illegible]
1570	5,60, 5,67, 5,71, 5,81	0,65	1390	5,23, 5,33	0,[illegible]

äusserste Grenze der Dissociation wäre. Die Abnahme findet nach ihren Beobachtun[gen] von 600°—1400° stetig und nicht spannungsweise statt, und sie sind der Ansicht, dass [bei] noch höheren Temperaturen die Dichte auf die Hälfte der normalen sinken könne. [Mit] anderen Worten: wenn die Ursache der Abnahme eine Dissociation ist, so kann man [an]nehmen, dass das Molekül J_2 sich in 2 Atome zu trennen strebt. Sie hoffen, durch [wei]tere Versuche eine Curve construiren zu können, welche mit hinreichender Genauig[keit] die Relation zwischen der Dichte und der Temperatur giebt, und die mit den Haloge[nen] erhaltenen Resultate zeigen die Möglichkeit, eine Beziehung zwischen der abnormen Dam[pf]dichte und dem Atomgewichte zu finden, welche Beziehung man dann auch in ande[ren] periodischen Gruppen von Elementen aufsuchen könnte. Sie nehmen an, dass bis 1[...] die Dichte des Chlors normal, die des Jods entschieden abnorm und die des Broms wa[hr]scheinlich intermediär ist.

V. Meyer nimmt in seiner letzten Note zur Erklärung der abweichenden Result[ate] von ihm und Deville und Troost an, dass die rasche Verdampfung und die Gegenw[art] eines permanenten Gases die Dissociation des Jods begünstige. Die Vff. wollen hier [die] erstere Annahme nicht discutiren, um so mehr, weil die zweite zur Erklärung der klei[nen] Differenzen zwischen der bei 860—1040° von ihnen und D. und Tr. gefundenen Zah[len] ausreichend erscheint, und weil sie bereits vor dem Bekanntwerden der V. Meyer'sc[hen] Note in der Chemischen Gesellschaft zu Paris darauf hingewiesen hatten, dass vielle[icht] die geistreiche Parallele Deville's zwischen den Erscheinungen des Siedens und der Di[sso]ciation den Schlüssel zur Lösung des Problems abgeben könne. (C. r. **90.** 690—92. [... März.] Paris.)

Br. **Pawlewski**, Ueber die *Geschwindigkeit der Reactionen*. Durch Einwirkung ei[ner] Säure (Salz- oder Salpetersäure) auf frisch gefälltes Ba-, Sr- und Ca-Carbonat gelangt [...] zu dem Resultate, dass die Geschwindigkeit der Reactionen umgekehrt proportional ni[cht] den Moleculargewichten (Boguski und Kajander **77.** 161), sondern den Atomgewichten [der] Metalle der angewandten Carbonate ist. (Ber. Chem. Ges. **13.** 334—35. 8. März. [Fe[br.]] Warschau.)

T. E. **Thorpe** und J. J. **Watts**, Ueber das *spec. Volumen des Krystallwassers*. [(J.] Chem. Soc. **37.** 102—17; C.-Bl. **80.** 81.)

J. M. **Crafts** und **Fr. Meier**, *Messung hoher Temperaturen*, Das Verfahren ber[uht] auf Verdrängung der Luft aus dem erhitzten Gefässe durch ein anderes Gas, ähnlich [wie] bei der Dampfdichtebestimmung nach V. und C. Meyer. (C. r. **90.** 606—8. [15.*] Mä[rz.)]

Victor Meyer, Ueber *calorimetrische Temperaturbestimmung*. Bemerkung ge[gen] Crafts. (Ber. Chem. Ges, **13.** 407—8. 8. März. [Febr.] Zürich.)

Frederic D. Brown, Ueber den relativen Werth verschiedener *Methoden der fr[ac]tionirten Destillation*. (J. Chem. Soc. **37.** 49—60; C.-Bl. **79.** 497. 674.)

M. M. Pattison Muir und **Ch. Slater**, Ueber den *Einfluss des Wassers auf [den] Verlauf chemischer Reactionen*. (J. Chem. Soc. **37.** 60—78; C.-Bl. **80.** 81.)

M. M. Pattison Muir, Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Wechselzersetz[ung] von *Chlorbarium und Kaliumoxalat*. (J. Chem. Soc. **37.** 78—82; C.-Bl. **80.** 81.)

Al. Naumann, Ueber das *Verhältniss von Moleculargewicht und Dampfdichte*. [Be]merkung gegen die Entwickelungen von G. Schmidt (**79.** 369). (Ber. Chem. Ges. **13.** [...] bis 470. 22. [6.] März. Giessen.)

W. **Knecht**, Ueber *Dampfdichtebestimmungen im Dampfe von Fünffachchlorphosp[hor]*. (Lieb. Ann. 31—36. 27. März. [22. Dec. 1879.] Genf.)

Hammerl, *Spec. Wärmen der Kali- und Natronlösungen*. Die Untersuchung gesch[ah] nach Berthelot's Methode (Essai de Mec. chim. **1.** 275). Die in einem Platinkölbc[hen] enthaltene Lösung wurde zuvor eine halbe Stunde lang innerhalb 30 u. 40° auf constan[ter] Temperatur erhalten. Die Untersuchung bietet gewisse Schwierigkeiten dar wegen [der] geringen Beweglichkeit und Wärmeleitungsfähigkeit der Flüssigkeiten.

I. *Kali.*

) enth. 100 g ösung	H_2O_2-Aeq. für 1 Aeq. KHO_2	Aequivalente $KHO_2+nH_2H_2$	Spec. Wärme	C Molecular-wärme	C' Molecularw. des Wassers (18 n)	Differenz $C-C'$
32,72	4,86	143,5	0,697	100,0	87,5	+12,5
25,48	7,13	184,3	0,737	135,8	128,3	+ 7,5
17,60	11,72	267,0	0,780	210,2	211,0	— 0,8
14,98	14,35	314,3	0,807	253,6	258,5	— 4,9
11,16	20,28	421,0	0,845	355,7	365,0	— 9,3
9,85	23,40	477,2	0,859	409,9	421,2	—11,3
7,78	30,44	603,9	0,833	533,3	548,0	—14,7
6,28	38,48	742,6	0,900	673,8	692,6	—18,8

Formel

$$C = 18n - 28{,}08 + \frac{421{,}11}{n} - \frac{1027{,}74}{n^2}$$

ttet, die Molecularwärme zu berechnen, wenn die Zahl n der H_2O_2-Aequivalente in der ng bekannt ist.

II. *Natron.*

O enth. 100 g ösung	H_2O_2-Aeq. für 1 Aeq. $NaHO_2$	Aequivalente $NaHO_2+nH_2O_2$	Spec. Wärme	C Molecular-wärme	C' Molecularw. des Wassers (18 n)	Differenz $C-C'$
38,34	2,27	80,9	0,816	66,0	40,9	+25,1
25,43	4,52	121,4	0,852	103,5	81,4	+22,1
19,82	6,47	156,5	0,869	136,0	116,5	+19,5
14,40	9,74	215,3	0,886	190,8	175,3	+15,5
7,21	21,67	430,1	0,924	397,4	390,1	+ 7,3

hieraus abgeleitete Formel lautet

$$C = 18n + 0{,}43 + \frac{159{,}85}{n} - \frac{235{,}77}{n^2}.$$

. **90.** 694—95. [22.* März.] Paris, Berthelot's Labor.)

Thorpe, Relation zwischen dem *Moleculargewichte und dem spec. Gewichte flüssiger tanzen.* (Chem. News **41**. 120—21. 12. [4.*] März; J. Chem. Soc. **37**. 141—88 fgde.)

3. Anorganische Chemie.

R. Böttger, Ueber das *Auftreten von Ozon beim Verdampfen verschiedener Flüssign als Vorlesungsversuch.* Wenn es sich darum handelt, einem Zuhörerkreise recht nscheinlich vorzuführen', dass beim Verdampfen flüchtiger Flüssigkeiten, wie z. B. hol, Aether etc., Ozon auftrete, so empfiehlt es sich, dass man auf die Mitte eines mit r jodcadmiumhaltigen Stärkelösung gleichförmig benetzten Papieres einige Tropfen hol oder Aether fallen lässt und diese flüchtigen Flüssigkeiten dann anzündet. Nach gtem Verdampfen derselben findet man dann das Papier in Folge einer Ozonbildung geblänt. (Pol. Notizbl. **35**. 95. Ende März.)

H. Goldschmidt, Ueber die *Unterchlorsalpetersäure* von Gay-Lussac. (Wien. Stzbr. 2. Abth. 242—50; C.-Bl. 1879. 564.)

Lemoine, *Verbindung des Phosphorwasserstoffes mit Chlorwasserstoff* (s. Ogier **79**. . Diese erzielt man leicht, wenn man das Gasgemenge in einem U-Rohre, dessen r Schenkel verschlossen ist, einem Drucke von 2 Atm. (durch eine Quecksilbersäule ffenen Schenkel erzeugt) aussetzt und den geschlossenen Schenkel in flüssige SO_2 taucht, n Verdunstung man durch einen starken Luftstrom beschleunigt. (Bull. Par. [N. S.] 194. März. Paris.)

Berthelot, Ueber die *Zersetzung des Kaliumpermanganates durch Wasserstoffsuper-*

oxyd. Nach einer Beobachtung von THENARD aus dem Jahre 1872 reduciren sich be gegenseitig unter Entwickelung von freiem Sauerstoffe. Als Verf. den Versuch in ei Kältemischung wiederholte, fand er, dass die Farbe des Permanganates zwar ebenso ra verschwand, aber eine Sauerstoffentwickelung trat nicht ein, so lange die Wirkung Kälte fortdauerte. Die Permanganatlösung enthielt 20 g im Liter, dieselbe wurde Schwefelsäure von 1,737 spec. Gew. (ungefähr $SO_4H + 3HO$) unter Vermeidung jegli Erwärmung versetzt. Die Flüssigkeit hält sich mehrere Stunden lang unverändert lässt sich auf —12° abkühlen, ohne zu gefrieren. Statt der Schwefelsäure wurde a verdünnte Salpetersäure, $NO_6H + 4HO$, angewendet; auch diese gefriert nicht. Ander seits wurde eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd bereitet, welche 5,3 g im Liter enth unter Zusatz von etwas (0,15 g im Liter) Schwefelsäure; eine andere Lösung enthielt 3,5 nebst etwas (0,009 per Liter) Salzsäure. Alle Lösungen wurden einzeln durch Einste in eine Kältemischung auf —12° abgekühlt. Man goss sodann ein bestimmtes Volum der HO_2-Lösung in einen Ballon und fügte anfangs rasch, später tropfenweise so la Permanganatlösung hinzu, als diese sich noch entfärbte. In anderen Fällen verfuhr umgekehrt. Die Farbe verschwand sofort, wenn die Mengen beider Lösungen so ab messen waren, dass sie gleichviel disponiblen Sauerstoff enthielten. Ein Aufbrausen f aber dabei nicht statt. Nahm man den Ballon aus der Kältemischung, so trat als lebhafte Gasentwickelung ein. Hatte die Flüssigkeit die gewöhnliche Temperatur a nommen, so reagirte sie nicht mehr auf Permanganat noch auf Jodkalium, noch schweflige Säure. Es folgt hieraus, dass sich bei der Reaction eine Verbindung bil muss, welche bei —12° beständig ist, bei gewöhnlicher Temperatur aber zerfällt. Ue die Natur derselben geben folgende Erwägungen einige Anhaltspunkte.

Die Farblosigkeit der Lösung schliesst die Möglichkeit des Vorhandenseins eines höh Manganoxydes aus; ein solches müsste übrigens doppelt so viel disponiblen Sauerstoff halten, als die Uebermangansäure: $Mn_2O_7 + O_5$, was unwahrscheinlich ist. An Ue schwefelsäure darf man auch nicht denken, namentlich deshalb nicht, weil der Erfolg selbe ist, wenn man mit Salpetersäure ansäuert. Dass etwa Ozon in einem condensi Zustande in der Flüssigkeit enthalten sein könnte, ist ebenfalls unwahrscheinlich: Z riecht das Gas, welches entweicht, stark nach Ozon, allein sein Gehalt daran ist in W heit nur gering, geringer als der des durch Effluvien modificirten Sauerstoffes; übri müsste, wenn Ozon entstehen sollte, das eine Reagenz doppelt so viel Sauerstoff abge als das andere ($O_2 + O = Oz$), während in Wahrheit beide gleichviel abgeben. End ist *Ozon* nach des Vf's. Versuchen *in Wasser fast absolut unlöslich.* Um in Bezug auf d in neuerer Zeit ventilirte Frage ein auf eigene Erfahrungen gestütztes Urtheil zu gewin leitete Vf. durch 10 ccm Wasser längere Zeit einen Strom von Luft, welche 60 mg O im Liter enthielt, goss jenes, um es von seiner Atmosphäre zu trennen, in ein and Gefäss, schüttelte mit Aether und fügte etwas Chromsäure hinzu: es trat keine Bläu der Flüssigkeit ein, also war keine Ueberchromsäure gebildet worden, woraus sich Unlöslichkeit des Ozons in Wasser ergiebt.

Hierdurch wurde Vf. zur Annahme eines *Wasserstofftritoxydes*, HO_3, geführt, wel nach der Gleichung

$$Mn_2O_7 + 5HO_2 = 2MnO + 5HO_3$$

entstehen könnte. Dieses würde den Superoxyden u. Säuren verschiedener Metalle ana sein. Diese Annahme würde zur Zeit die Umstände der Reaction am besten erklä (C. r. **90.** 656—60. [22.* März.] Paris.)

A. Millot, Ueber das *Dicalciumphosphat.* Das in der Kälte bereitete und bei getrocknete Dicalciumphosphat enthält bekanntlich 5 Aeq. Wasser u. beginnt sein Krys wasser erst bei 115° abzugeben. Dieses Salz löst sich in einer hinreichenden Quan Ammoniumcitrat binnen einer Stunde vollständig auf. Das Dicalciumphosphat mit 1 Wasser löst sich viel langsamer in jenem Reagenz und selbst nach 12 stündiger Dige noch nicht vollständig. Ein Salz mit $5H_2O$, welches 5 Jahre lang aufbewahrt worden und $1H_2O$ verloren hatte, löste sich binnen einer Stunde nicht vollständig auf. Das calciumphosphat verliert in siedendem Wasser sein Krystallwasser und zersetzt sich. B Kochen mit Wasser wird die Flüssigkeit sauer, ein saures Phosphat geht in Lösung der Rückstand ist ein Gemenge von Di- und Tricalciumphosphat. Man kann die Reac vollständiger machen, wenn man die saure Lösung abgiesst und von neuem mit Wa kocht; auf diese Weise lässt sich alles Salz in Tricalciumphosphat umwandeln. Das gle ist der Fall, wenn man die abgeschiedene Säure bindet, z. B. durch Kreide. Vf. hat fr (1876) gezeigt, dass eine Lösung von Calciumphosphat in Essigsäure Dicalciumphos mit 3 Aeq. Wasser enthält. JOULE erhielt, indem er bei 100° arbeitete, Tricalciumphos (1873). Mischt man siedende Lösungen von Natriumphosphat, Chlorcalcium u. Essigsä so entsteht ein Dicalciumphosphat mit 1 Aeq. Wasser, aber immer gemischt mit kleinen Menge Tricalciumphosphat, während in der Kälte das Salz mit 5 Aeq. Wa entsteht. (Bull. Par. [N. S.] **33.** 194—95. März.)

R. Böttger, Ueber ein *auffallendes Verhalten des Zinnchlorürs zu chlorsaurem K*

man 2 Gewthle. Zinnchlorür und 1 Thl. Kaliumchlorat, beide in zuvor gepulvertem nde, in einem Porcellanmörser zusammen, so erhitzt sich die Masse in wenig Augenn sehr stark; es entweicht hierbei nebst chloriger Säure eine grosse Menge Wasser-f, und als Rückstand erhält man eine gelblichweisse Masse, die in siedendem Wasser . beim Erkalten *überchlorsaures Kali* in prachtvoll glänzenden glimmerartigen Kryn absetzt, während die darüber stehende opalisirende milchige Mutterlauge sich als xychlorid zu erkennen giebt. (Polyt. Notizbl. **35.** 96. Ende März.)

ucius **Pitkin,** *Neue Platinkaliumsalze* durch Einwirkung von Platinchlorid auf Bromn. (Chem. News **41.** 118—20. 12. März.)

icente **Marcano,** Ueber ein *neues Platinsulfocyanat.* Platinchlorid- und Rhodannlösungen werden mit einander gemischt und geben eine Flüssigkeit, die allmälig er wird, und beim Abkühlen scheiden sich kleine, schön rothe Krystalle von der Zuensetzung $PtCy_8S_8 + 2H_2O$ ab. Sie gehören dem monoklinischen Systeme an. (Bull. [N. S.] **33.** 250—52. März.)

erthelot, Ueber das *Silbertritoxyd.* Bei der Elektrolyse des Silbernitrates entsteht erst von Ritter (1804), später von Grothus beobachteter eigenthümlicher Körper, en man zuerst als Silberdioxyd ansah, später aber noch salpetersäurehaltig fand. Vf. enselben genauer untersucht. Durch eine Säule von vier Bunsen'schen Elementen innerhalb 24 Stunden ein Gramm des Körpers erhalten. Gewaschen und getrocknet er dicke, schwarze, abgeplattete Nadeln von metallischem Ansehen vor, die sich bald zersetzen, in Stücke fallen und ihren Glanz verlieren. Hierbei entwickelt sich stoff, schnell beim Erwärmen auf 100°. Die Analyse ergab die Formel $4AgO_3$, g,HO (Alte Formeln!). Je länger der Körper liegt, desto mehr steigt der Silbergend die Zusammensetzung nähert sich der Formel $NO_6Ag + 4AgO$. (C. r. **90.** 653 6. [22.* März] Paris.)

4. Organische Chemie.

. **Lippmann** und **R. Lange,** Notiz über die *Einwirkung von Stickoxyd auf orga- Körper.* Vff. besprechen die Verallgemeinerung dieser Reaction und behalten sich f bezügliche Versuche vor. (Wien. Anz. 1880. 48. [4.*] März. Wien.)

. **Vangel,** *Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Säuren.* Mit conc. Schwefel- erhitzt, zerfallen einwerthige Säuren (Stearin-, Benzoësäure) nicht; mit syrupdicker horsäure giebt letztere CO_2 unter Verkohlung ab. Zweiwerthige einbasische Säuren yl-, Milchsäure) geben CO oder CO_2, erstere daneben Phenol. — Zweibasische Säuren len nach

$$COOH-R''-COOH = R'' + CO_2 + CO + H_2O.$$

nt ist dies für Oxal- und Camphersäure; auch für die Weinsäure gilt die Regel. reibasische Säuren stellt Vf. die Gleichung

$$R'''(COOH)_3 = R'''H + 2CO_2 + CO + H_2O$$

welche für Citronensäure geprüft wurde. Das Verhältniss zwischen CO und CO_2 ist ür zweibasische Säuren 1 : 1, für dreibasische 1 : 2 Vol. Durch dieses Verhalten ist, es Bestätigung findet, eine neue Methode zur *Bestimmung der Basicität der Säuren* en. Die Reste R'', resp. R''' bleiben entweder intact oder zerfallen weiter. (Ber. . Ges. **13.** 355—58. 8. März. [25. Febr.] Budapest.)

. **A. Le Bel,** Ueber *actives Methylpropylcarbinol.* Dieser Alkohol, CH_3—H.C.OH— , welcher ein unsymmetrisches C-Atom enthält, wurde wiederum in seiner links dren Modification erhalten. Wie früher (**79.** 579) wurde in den secundären synthetiAlkohol Penicillium glaucum ausgesät, welches sich darin entwickelte. Der rohe ol zeigte nach 6½ Monat die Drehung —8,7° für 22 cm. Von allen Trennungsmethoden s die sicherste und bequemste. Die eine Hälfte des Alkohols wurde in das Jodür wandelt, welches +1,8° für 10 cm drehte, eine vielleicht zu kleine Zahl, da während arstellung des Jodürs eine partielle Dissociation desselben in Amylen und HJ stattden hat. (Bull. Par. [N. S.] **33.** 106—7. Februar. Paris, Wurtz's Labor.)

. **Geuther,** *Einwirkung von Kohlenoxyd auf die Alkalihydrate bei höherer Temperatur.* che, wie sie Merz und Tibrica (166) zur synthetischen Beschaffung der Ameisen- angestellt haben, sind von dem Vf. und Frölich bereits in der Jena'schen Zeitschr. Suppl. veröffentlicht. (Ber. Chem. Ges. **13.** 323—24. 8. März. [15. Febr.] Jena.)

rmand **Bertrand,** *Einwirkung von Titanchlorid, Zinnchlorid und Antimonchlorid ssigsäureanhydrid.* Friedel und Ladenburg erhielten durch Einwirkung von Chlorm auf Essigsäureanhydrid ein Silicoacetat, $SiO_4(C_2H_3O)_4$. Diese Verbindung — der s einer neuen Classe von Körpern: gemischter Anhydride von ein- und mehratomigen n — stellte eine Verbindung von Kieselsäure- und Essigsäureanhydrid dar: SO_2 + $H_3O)_2O$]. Vf. hat gefunden, dass $SnCl_4$, $TiCl_4$, $SbCl_5$ sich gegen Essigsäureanhydrid o verhalten und das analoge Acetotitan-, Acetozinn- resp. Acetoantimonanhydrid . (Bull. Par. [N. S.] **33.** 252—53. März.)

E. Bourgoin, *Elektrolyse der Malonsäure.* Theoretisch müssen die alkalischen Malonate am positiven Pole infolge einer normalen Oxydation freies Methylen liefern:

$$C_6H_2Na_2O_8 = Na_2 (+ \text{Pol}) + [C_6H_2O_6 + O_2] (-\text{Pol})$$

hierauf am + Pol: $[C_6H_2O_6 + O_2] = 2\,C_2O_4 + C_2H_2$.

Zur Prüfung des Vorganges stellte Vf. Malonsäure aus Monochloressigsäure dar. Eine alkalische Lösung von Natriummalonat $2\,C_6H_2Na_2O_8 + NaHO_2$ gab am + Pole ein einfaches Gemenge von Sauerstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd; ebenso verhielten sich weniger stark alkalische Lösungen. Neutrales Malonat entwickelte anfangs am + Pol nur Kohlensäure, und die Lösung wird stark sauer. Man kann hieraus schliessen: 1. dass der grössere Theil der Malonsäure am + Pole regenerirt wird durch einfache Hydratation

$$(C_6H_2O_6 + O_2) + H_2O_2 = C_6H_4O_8 + O_2$$

und 2., dass der bei dieser Reaction abgeschiedene Sauerstoff zuerst völlig verbraucht wird, um eine kleine Menge wasserfreier Säure zu oxydiren:

$$(C_6H_2O_6 + O_2) + 3\,O_2 = 3\,C_2O_4 + H_2O_2.$$

Bald aber wird die Reaction weniger vollkommen, indem neben der CO_2 auch CO und freier O auftreten. Zuletzt wurde der Inhalt beider Zellen untersucht, wodurch man zu folgenden Schlüssen gelangte: Von der am + Pole in Freiheit gesetzten Malonsäure wird nur $^{1}/_{10}$ durch Sauerstoff zerstört unter Bildung von CO_2 und CO. Die Mengen des in jeder Zelle zersetzten Salzes sind sehr ungleich, indem die + Zelle immer ärmer daran wird, entsprechend der allgemeinen Regel, die Vf. früher entwickelt hat.

Die erhaltenen analytischen Daten gestatten auch, die Einwirkung des Stromes auf eine neutrale Lösung von Natriummalonat zu präcisiren: es scheidet sich Natrium ab, welches zum — Pole wandert, während der Rest des Salzes am + Pole in Freiheit gesetzt wird. Das Metall zersetzt Wasser in gewöhnlicher Weise, und die + Elemente unterliegen zwei Reihen von Reactionen: Die wasserfreie Säure geht innerhalb der wässerigen Lösung in Malonsäure über, und eine kleine Menge dieser Säure wird durch den Sauerstoff angegriffen um Kohlensäure, Wasser und Kohlenoxyd zu geben:

$$(C_6H_2O_6 + O_2) + 2\,O_2 = 2\,C_2O_4 + C_2O_2 + H_2O_2.$$

Der Sauerstoff stammt aus zwei verschiedenen Quellen: von der directen Elektrolyse des Malonats und des regenerirten Alkalis.

Feine Malonsäure giebt am + Pole nur Sauerstoff und wenig Kohlensäure; sie verhält sich ganz wie eine Mineralsäure, z. B. verdünnte Schwefelsäure, mit dem einzigen Unterschiede, dass eine kleine Menge durch etwas Sauerstoff oxydirt wird; sie concentrirt sich regelmässig in der + Zelle, hierdurch unterscheidet sie sich von ihren niederen Homologen, der Oxalsäure. In keinem Falle konnte ein Kohlenwasserstoff erhalten werden, wodurch sie sich von der Bernsteinsäure unterscheidet. Hiernach könnte man fast glauben, dass die synthetische Malonsäure mit jenen beiden nicht homolog sei. (C. r. 90. 608—11. [11.*] März.)

E. Grimaux und **P. Adam**, Einwirkung von *Brom auf Epichlorhydrin.* Bei 100° wird das Br rasch absorbirt; und man erhält eine bernsteingelbe ölige Flüssigkeit, welche man mit Wasser von 0° schüttelt und in Eis stellt. Hierdurch erstarrt sie zu Krystallen, welche man durch Absaugen mittels der Filterpumpe von anhaftendem Oel trennt. Die Zusammensetzung derselben ist $C_3H_2ClBr_3O, 4\,H_2O$ *Chlortribromaceton*; sie verlieren an trockener Luft ihr Krystallwasser. — Das erwähnte Oel destillirt bei 190—195° und scheint *Chlorobromhydrin* zu sein, $CH_2Cl - CH.OH - CH_2Br$. Die Reaction ist also folgende: $2\,C_3H_5ClO + Br_6 = C_3H_2Br_3ClO + C_3H_6ClBrO + 2\,HBr$. (Bull. Par. [N. S.] **33**. 257—; März. Paris.)

R. Engel und **de Girard**, Ueber eine Methode zur *Darstellung des Acetals.* Als die Vff. nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas auf eine Lösung von Aldehyd einwirken liessen, erhielten sie eine kleine Menge von Krystallen, welche phosphorhaltig waren. In der Hoffnung, eine grössere Quantität davon zu gewinnen, leiteten sie dasselbe Gas drei Tage lang in eine alkoholische Lösung von Aldehyd, während sie das Gemenge anfänglich auf — 40° später auf — 20° abkühlten. Hierbei fand aber keine Abscheidung von Krystallen statt, sondern auf Zusatz von Wasser schied sich ein Oel ab, welches sich nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Fractioniren als *Acetal* erwies: wenig löslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol; löst Jod, Toluidin und Anilin; giebt mit Chromsäuremischung Aldehyd, reducirt ammoniakalisches Silbernitrat nicht, Siedepunkt 104°, Dichte 0,829 bei 13° Dampfdichte 4,3 (ber. 4,08). Die Ausbeute dieser Darstellungsmethode ist sehr beträchtlich: Phosphorwasserstoff scheint bei der Reaction in der That nothwendig zu sein, denn Alkohol und Aldehyd für sich abgekühlt geben kein Acetal. Unter den nebenbei auftretenden flüssigen Producten wurde Aether beobachtet. (C. r. **90**. 692—9 [22.* März.] Paris.)

Camille Vincent, Ueber die *Reactionen des wässerigen Dimethylanilins auf Metallsalzlösung.* Dieses Amin, welches Vf. in grösseren Mengen aus den Destillationsproducten der Rübenschlempe gewonnen hat, giebt folgende Reactionen, durch welche es sich vom Ammoniak, sowie vom Mono- und Trimethylamin unterscheidet. *Magnesiasalze:* in neutralen

sung weisser, im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslicher Niederschlag. — *Beryllium-*
ze: weisser, im Ueberschusse unlöslicher Niederschlag. — *Al-salze:* weisser gallertartiger, Ueberschusse löslicher Niederschlag. — *Zr-salze:* weisser, im Ueberschusse unlöslicher derschlag. — *Eisenoxydulsalze:* schmutzig weisser, im Ueberschusse unlöslicher Niederlag. — *Eisenoxydsalze*: brauner, im Ueberschusse unlöslicher Niederschlag. — *Chrom-dsalze*, a. grüne Modification: grünlicher, im Ueberschusse unlöslicher Niederschlag; violette Modification: grünlich grauer, im Ueberschusse unlöslicher Niederschlag. — *nganoxydulsalz:* weisser, rasch braun werdender Niederschlag; bei Gegenwart von miak entsteht kein Niederschlag. — *Cabaltoxydulsalze:* graublauer, im Ueberschusse unicher Niederschlag. — *Nickeloxydulsalze:* apfelgrüner, im Ueberschusse unlöslicher derschlag. — *Uranoxydsalze:* gelber, im Ueberschusse unlöslicher Niederschlag. — *Zink-ze:* weisser, im Ueberschusse löslicher Niederschlag. — *Cadmiumsalze*: weisser, im Ueberusse unlöslicher Niederschlag. — *Zinnoxydulsalze:* weisser, im Ueberschusse unlöslicher derschlag. — *Zinnoxydsalze:* weisser, im Ueberschusse löslicher Niederschlag. — *An-on*, a. Sb_2O_3-salze: weisser, im Ueberschusse unlöslicher Niederschlag; b. Sb_2O_5-salze: sser, im Ueberschusse löslicher Niederschlag. — *Wismuthsalze:* weisser, im Ueberschusse öslicher Niederschlag. — *Bleisalze:* weisser, im Ueberschusse unlöslicher Niederschlag. — *pferoxydulsalze*: hellblauer, dunkelblau werdender, im Ueberschusse unlöslicher Niederlag. — *Quecksilberoxydulsalze:* schwarzer unlöslicher Niederschlag. — *Quecksilberoxyd-ze:* weisser, in viel Wasser löslicher Niederschlag. — *Silbersalze:* dunkelgrauer, im Ueberusse löslicher Niederschlag; AgCl ist in Dimethylamin löslich. — *Palladiumsalze:* in centrirter Lösung brauner, im Ueberschusse löslicher Niederschlag. — *Goldsalze:* gelber, Ueberschusse löslicher Niederschlag. — *Platinchlorid* in concentrirter Lösung orangebes in Wasser lösliches Doppelchlorid. (Bull. Par. [N. S.] **33**. 156—58. Febr.)

U. Gayon, Ueber *inactive Glykose oder neutralen Zucker.* (Bull. Par. [N. S.] **33**. —56. März.)

P. Horsin-Déon, Ueber *neutralen Zucker und Invertzucker.* (Bull. Par. [N. S.] **33**. —57. März.)

Ch. Girard, *Darstellung reiner Lävulose.* Man erhitzt eine Rohrzuckerlösung mit etwas zsäure auf 60°. Sobald dieselbe etwa 12 p. c. Invertzucker enthält, kühlt man auf —5° und setzt gelöschten Kalk hinzu. Die Flüssigkeit gesteht, wobei die Temperatur auf 2° steigt. Man presst hierauf das Gemenge aus, um das flüssige Calciumglykosat zu eitigen, vertheilt das feste Lävulat in Wasser und wiederholt das Auspressen. Dies d so lange wiederholt, bis die abgepresste Lösung nicht mehr rechts dreht. Man entt nun den überschüssigen Kalk durch Oxalsäure und kühlt die Lösung der Lävulose ch eine Kältemischung ab, wobei das Wasser gefriert. Die von den Eiskrystallen gente Lösung wird im Vacuum getrocknet. (Bull. Par. [N. S.] **33**. 146. Februar.)

J. Stenhouse u. **C. E. Groves**, Ueber *Betaorcinol* und einige seiner Derivate. Bei em vor zweiunddreissig Jahren ausgeführtem Versuche wurde rohe *Usninsäure* von Usnea bata und Cladonia vangifera der trockenen Destillation unterworfen. Im Destillat fand eine krystallisirte Substanz von der Zusammensetzung $C_8H_{10}O_2$, welche homolog und r ähnlich dem Orcin war; sie wurde desshalb β-Orcin genannt. Man nahm etwas vorg an, dass die Usninsäure die Quelle dieser Substanz sei. Spätere Versuche mit reiner insäure führten nie wieder zu dem gleichen Erfolge. Man bereitete deshalb aus Usnea bata von neuem rohe Usninsäure und unterwarf sie der trockenen Destillation. Das stillat gab auf Zusatz von Chlorkalk eine carmoisinrothe Färbung, was auf die Gegent des Orcinol liefernden Körpers hinwies. Nach vorgängiger Reinigung trat die Färbung . Die Quelle des β-Orcins, oder, wie es jetzt heisst, Betaorcinols konnte deshalb nicht insäure sein.

Um Betaorcinol $C_8H_{10}O_2$ oder $C_6H_2(CH_3)_2(HO)_2$ darzustellen wird Usnea barbata von n fremden Flechten sorgfältig befreit, mit Kalkmilch extrahirt, die Lösung mit Salzre gefällt und der Niederschlag mit Kalk und Wasser gekocht. Die klare Lösung wird Salzsäure neutralisirt und eingedampft, wobei das rohe Betaorcinol auskrystallisirt. rch Umkrystallisiren aus Benzol und Wasser wird es gereinigt: Schmelzp. 163°, weniger ich als Orcinol, giebt mit Hypochloriten eine hellcarmoisinrothe Färbung (Orcinol purpur-), die ammoniakalische Lösung färbte sich an der Luft rasch, während Orcin nur sehr nig verändert wird. Die Vff. stellten Tetrachlorbetaorcinol, Dichlorbetaorcinol, die entechenden Bromderivate und eine Mononitroverbindung dar.

Die Säure, welche das Betaorcinol lieferte, wurde nach einigen Fehlversuchen von der insäure vermöge ihrer grossen Löslichkeit in kaltem Aether getrennt. Sie schmilzt bei ° und zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur unter Bildung von Kohlensäure und aorcinol. Sie hat die Formel $C_{19}H_{20}O_7$ und steht in derselben Beziehung zum Betainol wie die *Evernsäure* zum Orcinol. Da sich aber noch nicht bestimmt feststellen t, ob sie *Dimethylevernsäure* ist, haben die Vff. sie vorläufig *Barbatinsäure* genannt. sse erhielt aus einer Usnea, die auf der Calisayarinde wächst, eine Säure, welche bei ° schmilzt; er nannte sie Usnetinsäure. Dieselbe ist wahrscheinlich nicht identisch mit

der Barbatinsäure, da Hesse Alkohol zur Extraction und Reinigung der Substanz nahm. (Chem. News. **41**. 168. 9. [1.*] April. London. Chem. Soc.)

Oscar Bernheimer, Ueber *organische Nitroprusside.* (Wien. Sitzungsber. **80**. 2. Abth. 328—30. C.-Bl. 1879. 580.)

Tidy, *Untersuchungen über Flusswässer*: 1. Analytische Resultate über die Wässer englischer Flüsse. 2. Verschiedene Ursachen der Verunreinigung, sowie über natürliche und künstliche Mittel zu deren Beseitigung. 3. Benutzung als Trinkwasser. (Chem. News. **41**. 143—45. 25. [18.*] März. London. Chem. Soc.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

F. Stolba, Zusammensetzung zweier *Steinsalzproben.* Die Analysen beziehen sich auf käufliches gemahlenes Steinsalz von Velicka in Galizien und von Hall in Tirol. Nach der Analyse enthielt die Probe von

	Velicka	Hall
Chlornatrium	90,23 p. c.	91,78 p. c.
Chlormagnesium	0,45 „	0,09 „
Schwefelsaures Kalium	1,35 „	1,35 „
Schwefelsaures Calcium	0,72 „	1,19 „
Schwefelsaures Magnesium . . .	0,61 „	1,21 „
In Wasser Unlösliches (Thon u. Sand)	5,88 „	2,49 „
Wasser	0,86 „	1,89 „
	100,00	100,00

(Sitzungsber. d. k. böhm. Ges. d. Wiss. April. [6.* Febr.] Vom Vf. eingesandt. Prag.)

F. Fouqué und **A. Michel Lévy,** *Künstliche Darstellung von Feldspathen mit Baryt, Strontian und Bleioxyd,* entsprechend dem Oligoklas, dem Labrador und dem Anorthit. (C. r. **90**. 620—22. [15.*] März.)

R. Bréon, *Trennung der Mineralien,* deren Dichte grösser ist als die des Quarzes, mittels eines geschmolzenen Gemenges von Chlorblei und Chlorzink. (C. r. **90**. 626—27. [15.*] März.)

Stan. Meunier, *Künstliche Darstellung des Spinells und Korunds.* Man erhitzt Chloraluminium und metallisches Magnesium in einem Rohre auf Rothgluth unter Ueberleitung von Wasserdampf. Nach der Abkühlung enthält das Rohr mikroskopische Krystalle, welche farblos und durchsichtig sind und grösstentheils aus regulären Octaëdern u. Würfeln bestehen. Durch ihre grosse Härte, ihr inactives Verhalten gegen das polarisirte Licht, ihre absolute Unveränderlichkeit in siedender Salpetersäure sind sie als Spinell charakterisirt. An anderen Stellen der Röhre wurden sehr active Krystalle beobachtet, welche Korund zu sein schienen. (C. r. **90**. 701—2. [22.*] März.)

F. Fouqué und **A. Michel Lévy,** Künstliche Darstellung eines *Leukotephrits,* identisch mit den krystallinischen Laven vom Vesuv und Somma. (C. r. **90**. 698—701. [22.*] März.)

F. Stolba, Ueber den *Kupfergehalt der Steinkohlen.* Vf. hat bei der Untersuchung verschiedener Steinkohlen, namentlich böhmischer, in denselben stets kleine Mengen von Kupfer nachweisen können. Die Untersuchung wurde der Art vorgenommen, dass die betreffende Probe bei Anwendung von Glasbrennern (um Messing zu vermeiden) in Platinschalen verascht, und die Asche in bekannter Art auf einen Kupfergehalt untersucht wurde. Dieser Kupfergehalt verrieth sich aber auch schon dadurch, dass die mit reiner Salzsäure benetzte, oder mit Salmiak gemengte Probe in der Flamme des Glasbrenners eine intensive azurblaue Färbung ergab, welche bekanntlich für das Kupfer ebenso bezeichnend als empfindlich ist. Wurden ausgesucht reine Stückchen von Kohle geprüft, so ergab sich, dass dieselben nur Spuren von Kupfer enthielten, während der Schwefelkies, der die Kohlen fast stets begleitet, für sich untersucht eine relativ reichliche Menge von Kupfer enthielt. Es scheint demnach der Kupfergehalt der Steinkohlen wesentlich auf Rechnung des sie begleitenden Schwefelkieses zu kommen, da derselbe mitunter in höchst feinen Theilchen in der Kohle eingesprengt ist. Der wohl nie fehlende Kupfergehalt der Steinkohlen wird auch den Kupfergehalt des mit Steinkohlen oder Coaks erblasenen Roheisens mit bedingen.

Der Kupfergehalt der Steinkohlen, mit denen wir heizen, kann auch auf folgende einfache Art nachgewiesen werden. Sobald die Kohlen aufhören mit Flamme zu brennen, und nur noch die sogenannte Gluth vorhanden ist, werfe man einen Esslöffel gewöhnliches Kochsalz ein (welches aber völlig frei von Kupfer sein muss) und rühre mit dem Schürhaken oder einem Holze um. Sofort entstehen azurblaue Flämmchen des brennenden nunmehr Chlorkupfer haltenden Kohlenoxyds, und die Erscheinung dauert längere Zeit und kann in derselben Art wiederholt hervorgerufen werden.

Bei Kohlen, welche reich sind an Schwefelkies, ist die Färbung eine höchst intensive d sehr schön anzusehen. (Sitzungsber. d. k. böhm. Ges. der Wiss. April. [6.* Febr.] m Vf. eingesandt. Prag.)

Guido Goldschmiedt, Ueber das *Idrialin*. (Wien. Sitzungsber. **80**. 2. Abtheilung. —306. C.-Bl. 1879. 310. 617.)

Ed. Willm, Zusammensetzung der *Mineralwässer von Büssang*. Die Wässer von ssang sind alkalische, eisen- und manganhaltige Säuerlinge von 11—12°. Die Marien-lle ist im Bette der Mosel selbst gefasst, die Salmadequelle ist die älteste, die obere elle liegt einige Meter höher als letztere, ist aber wenig benutzt. Die Zusammensetzung ab sich wie folgt, ausgedrückt in Gramm per Liter:

	Salmadequelle	Obere Quelle	Marienquelle
Kohlensäure	1,7886	1,0952	1,4260
Kohlens. Kalk	0,3798	0,3737	0,4700
„ Magnesia	0,1771	0,1770	0,1890
„ Eisenoxydul . . .	0,0080	0,0029	0,0031
„ Manganoxydul . . .	0,0029	0,0029	0,0037
Arsens. Eisen	0,0012	0,0011	0,0007
Kieselsäure	0,0641	0,0634	0,0536
Thonerde	0,0012	0,0011	0,0010
Kohlens. Natron	0,6285	0,6405	0,5023
„ Kali	0,0612	0,0637	0,0467
„ Lithion	0,0061	0,0074	0,0051
Schwefels. Natron	0,1337	0,1327	0,1192
Chlornatrium	0,0836	0,0943	0,0821
Summa	1,5474	1,5607	1,4765

r. **90**. 630—32. [15.*] März.)

E. Reichardt, Chemische Untersuchung der *Grosslüderer Mineralquelle bei Salzschlirf*. Liter des Wassers wiegt 1017,6 g und enthält in Grammen:

	Die Carbonate berechn. als	
	einfache	doppelte
Chlornatrium	15,6835	15,4122
Chlorkalium	0,6102	0,5996
Chlorlithium	0,0033	0,0032
Chlormagnium	0,0527	0,0518
Bromnatrium	0,1557	0,1530
Natron, organischsaures . .	0,5020	0,4933
Schwefels. Kalk	1,6402	1,6118
„ Talkerde	1,3873	1,3633
„ Strontian	0,0016	0,0016
Phosphors. Kalk	0,0017	0,0017
Kohlens. Kalk	1,6730	2,3656
„ Talkerde	0,2173	0,3502
„ Eisenoxydul . . .	0,0481	0,0652
„ Manganoxydul . .	0,0073	0,0099
Lösliche Kieselsäure	0,3233	0,3176
Thonerde	0,0046	0,0045
	22,3118	22,8045
Freie Kohlensäure	1656,24 ccm	1167,27 ccm

h. Pharm. [3] **16**. 208—16. März. Jena.)

Ed. Willm, Zusammensetzung der *Mineralquellen von Bourboule*. I. Choussy-Quelle, p. 56°; II. Perrière-Quelle, Temp. 53,4°; III. Sedaiges-Quelle, Temp. 53,4°; IV. Fenster-le: a. 19°, b. 18,8°. 1 l dieser Quellen enthält:

	I.	II.	III.	IV.a.	IV.a
Kohlensäure, frei . .	0,4544	0,7555	0,5991	0,1551	0,2574
Kohlensäure, gebunden .	1,2866	1,2240	1,1559	0,2245	0,2836
Kieselsäure	0,1052	0,1128	0,1115	0,0340	0,0625
Kohlens. Kalk . . .	0,1068	0,1062	0,0918	0,0110	0,0182
„ Magnesia . .	0,0378	0,0428	0,0341	0,0038	0,0040
„ Eisenoxydul . .	0,0051	0,0039	0,0054	0,0041	0,0062
„ Manganoxydul .	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
„ Natron . . .	1,1769	1,1762	1,1038	0,2801	0,2807
„ Kali . . .	0,1785	0,1769	0,1575		0,0373
„ Lithion . . .	0,0211	0,0206	0,0241	Unbestimmt	
Chlornatrium . . .	3,1677	3,1501	2,6854	0,1978	0,3281
Schwefels. Natron . .	0,2071	0,2038	0,1922	0,0311	0,0337
Arsens. Natron . . .	0,0150	0,0155	0,0172	0,0051	0,0060
Summe	5,0212	5,0088	4,4230	0,5670	0,7770

Folgende Mengen Dicarbonate (C_2O_5M'' u. $CO_3M'H$) entsprechen obigen Monocarbonaten

Zweifach kohlens. Kalk .	0,1538	0,1529	0,1322	0,0152	0,0262
„ „ Magnesia	0,0575	0,0656	0,0518	0,0058	0,0061
„ „ Eisen .	0,0070	0,0054	0,0074	0,0056	0,0086
„ „ Natron .	1,8654	1,8642	1,7495	0,4400	0,4449
„ „ Kali .	0,2588	0,2565	0,2284		0,0541
„ „ Lithion .	0,0388	0,0379	0,0443	Unbestimmt	

(Bull. Par. [N. S.] **33.** 292—95. März.)

Daubrée, Untersuchung eines *vulkanischen Staubes*, gefallen 1880 am 4. Januar a Dominica, sowie des ihn begleitenden Wassers. (C. r. **90.** 624—26. [15.*] März.)

Ueber das Glycyrrhizin,

von

J. Habermann.

(Schluss.)

In Eisessig gelöstes Glycyrretin wurde nahe beim Siedepunkt des Lösungsmittels mit in E essig gelöster Chromsäure behandelt. Hierbei ging die gelbe Farbe der Chromsäurelösung rasch Grün über, und es entwickelte sich eine reichliche Menge von Kohlendioxyd. Die Kohlensäu entwickelung wurde allmälig träger, ohne indessen ganz aufzuhören, und in demselben Maase wu die Zeit, welche erforderlich war, um die nach jedem neuerlichen Chromsäurezusatz gelbgrüne Fa der Flüssigkeit in das satte Grün der Chromoxydverbindungen überzuführen.

Wurde die Operation nach Beginn der trägeren Kohlensäureentwickelung unterbrochen und Lösung mit Wasser stark verdünnt, so schied sich meistens, aber nicht immer, ein weisser, flocki Niederschlag aus. Von welchen Momenten die Bildung des Niederschlages abhängig ist, darü kann Vf. ein bestimmtes Urtheil nicht bilden, obwohl Vf. auf die diesbezüglichen Versuche reh viel Material verwendet hat und bemüht war, stets unter denselben Umständen zu operiren.

Gleichgültig nun, ob eine Ausscheidung sich gebildet hatte oder nicht, wurde die stark v dünnte Flüssigkeit allemal mit Aether geschüttelt, die ätherische Lösung von der wässerigen Flüs keit mittels des Scheidetrichters getrennt, durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt und der Aether destillirt. Es hinterblieb ein durchscheinender, fadenziehender, harzartiger Rückstand von gelbli grüner Farbe. Die Farbe war bedingt durch einen Rest von Chromoxyd, welcher dem Körper ha näckig anhaftete und ihm durch Auflösen in Aether und andauerndes Schütteln mit sehr verdünn Schwefelsäure entzogen wurde. Zur weiteren Reinigung wurde sodann die Substanz in Alkohol löst, die alkoholische Lösung mit einer weingeistigen Bleizuckerlösung so lange als ein Niederschl entstand, versetzt, filtrirt, im Filtrat das überschüssig zugesetzte Blei durch Schwefelwasserstoff Filtration entfernt, und der Alkohol theils durch Destillation, theils durch Abdampfen beseitigt. hinterblieb nun eine schwach gelb gefärbte klebrige, harzartige Masse, welche beim längeren Ste hart und spröde wurde. Wurde die noch weiche Substanz mit Wasser überschichtet, so trübte

wurde opalartig und rasch spröde, so dass sie unter einer Schicht von destillirtem Wasser zu n weissen Pulver zerrieben werden konnte. Aus den analytischen Daten lässt annähernd sich Formel $C_{32}H_{47}NO_6$ berechnen. Eine bessere Uebereinstimmung zwischen den Ergebnissen der yse und der Formel zeigt sich, wenn man den Wasserstoff der letzteren um 2 Atome ver-ert. Indessen werden Vf. Daten bringen lassen, welche es wahrscheinlich machen, dass die re Formel die richtigere ist.

Man erhält nämlich eine dem eben beschriebenen Präparate durchaus ähnliche Substanz durch dation des Glycyrretins mit Kaliumpermanganat. Die Oxydation verlief ohne sonderlich auffällige heinungen in der beim Kaliumpermanganat gewöhnlichen Art. Die Entfärbung der Chamäleon-ng erfolgt ziemlich leicht, doch scheint es Vf., dass sich nicht so viel Kohlendioxyd entwickelte, bei der Oxydation mit Chromsäure. Für die Beendigung der Operation besitzt man hier weniger als bei der Chromsäure einen besonders markirten Anhaltepunkt. Doch scheint es, dass eine eit gehende Oxydation mehr die Quantität als die Qualität der oxydirten Producte beeinflusst. oxydirte Masse wurde mit Wasser verdünnt, mit Aether ausgeschüttelt etc., kurz in der bei der dation mit Chromsäure angegebenen Art das Oxydationsproduct gewonnen und gereinigt. Zur gen Reinigung wurde indessen noch folgendes Verfahren eingehalten.

Der harzige Körper wurde in einer nicht zu grossen Menge von heissem Alkohol gelöst, in ein es Bechergläschen filtrirt, dieses mit einem Uhrgläschen lose bedeckt und sich selbst überlassen. der sehr langsamen Verdunstung des Alkohols schieden sich anfangs an den Gefässwänden nde weisse Flöckchen von fast krystallinischen Aussehen ab, welche sich nur kurze Zeit ver-ten. Die Flüssigkeit wurde nun, neuerlich filtrirt und mit Papier bedeckt, sich selbst über-n. Es bildete sich nun eine reichliche Menge eines bräunlich gelben, harzigen Bodensatzes, ckt von einem sehr verdünnten Weingeist, aus welchem sich bei Wasserzusatz nur sehr wenig hied. Der verdünnte Weingeist wurde abgegossen, der harzige Bodensatz in möglichst wenig geist gelöst, durch ein kleines Filterchen filtrirt und im Vacuum über Schwefelsäure einge-ft. Der Körper bildete nun eine durchscheinende harzige Masse, mit all den Eigenschaften, he Vf. von dem mittels Chromsäure dargestellten Oxydationsproducten angegeben hat. Die bnisse der Analyse sprechen für die Formel $C_{32}H_{47}NO_6$ also für diejenige, welche Vf. für die scheinlichere des mit Chromsäure gewonnenen Productes bezeichnet hat.

Versuche, durch trockene Destillation, durch Destillation mit Zinkstaub, ch Behandeln mit Phosphorchlorid, mit trockenem Salzsäuregase etc. auf das Glycyrretin charakteristische Zersetzungsproducte zu kommen, gaben befriedigendes Resultat, und das wohl zum Theil darum, weil das ziem-schwierig zu erhaltende Glycyrretin in entsprechender Menge nicht zur fügung stand.

Wie Vf. früher schon bemerkt hat, gelang es, in dem käuflichen Gly-rhizin ammoniacale ausser dem glycyrrhizinsauren Ammon noch andere ffe aufzufinden, die nun beschrieben werden sollen.

Glycyrrhizinbitter. Wie Vf. in seiner ersten Abhandlung über das cyrrhizin angegeben hat, wurde das saure glycyrrhizinsaure Ammon zum lusse durch wiederholtes Umkrystallisiren aus starkem Weingeiste gerei-. Wenn er nun aus den hierbei erzielten Mutterlaugen den Alkohol ab-tillirte, so wurde ein schwach gelbbraun gefärbter gummiartiger Körper alten, der einen anfangs süssen, hinterher aber intensiv bitteren, lang an-enden Geschmack besass. Aus dieser Substanz konnte er durch Auflösen nicht zu viel starkem kochenden Alkohol eine kleine Menge krystallisirtes, res, glycyrrhizinsaures Ammon gewinnen, während in der jetzt resultirenden tterlauge ein Körper hinterblieb, welcher beim Abdunsten des Weingeistes wieder gummiartig absonderte und jetzt aber kaum mehr den anfangs sen Geschmack zeigte, sondern fast sofort sehr intensiv bitter schmeckte.

Um den Bitterstoff rein zu erhalten, wurde der Rückstand in wenig Alkohol gelöst und mit mehrfachen Volumen Aether nach und nach versetzt. Durch den Aetherzusatz entstand eine ige Ausscheidung, wie sich zeigte, bedingt durch einen letzten Rest von saurem glycyrrhizin-em Ammon. Das Glycyrrhizinbitter blieb im Aether Alkohol fast vollständig gelöst, voraus-zt, dass der Aether in nicht übergrosser Menge angewendet wurde. Man erkennt die völlige heidung des sauren glycyrrhizinsauren Ammon ziemlich gut daran, dass eine neue Aethermenge, die Ammonverbindung abgeschieden ist, nur noch eine schwache Trübung in der Flüssigkeit orruft. War dieser Moment eingetreten, so wurde die Flüssigkeit durch ein trockenes Falten-chen gegossen, im Filtrat Aether und Alkohol möglichst vollständig abdestillirt und mit dem lten Rückstande die ganze Reinigung mehrmals wiederholt.

Die Substanz stellt im reinen Zustande eine sehr schwach bräunli gelbe, leicht zerreibliche, amorphe Masse dar, welche beim Zerreiben st elektrisch wird. Sie erweicht, mit Wasser erwärmt, harzartig und geht z sehr kleinen Theile in Lösung. Die heisse Lösung trübt sich beim Abkühl

Setzt man das Erwärmen mit Wasser bei Kochhitze einige Zeit f so wird ein Theil der Substanz in Form sehr kleiner Tröpfchen u. Flöckc im Wasser suspendirt, wodurch die Flüssigkeit ein milchiges Aussehen hält und durch Filtration selbst nach dem vollständigen Erkalten kaum klares Filtrat liefert. Die Verbindung ist gut löslich in Aether-Alkohol Eisessig, aber schwer löslich in reinem Aether. In einer sehr verdünn Lösung von Natriumcarbonat löst sich der Körper leicht und rasch. Die sung ist hellgelb gefärbt, und diese Färbung vielleicht durch eine Spur ei anderen Bestandtheiles der Süssholzwurzel, auf den Vf. später kommt, dingt. Auf die Zunge gebracht, scheint der Körper im ersten Augenbli fast geschmacklos, später wird der Geschmack schwach bittersüss, um sod intensiv widerlich bitter und lang anhaftend zu werden. In der wässeri Lösung erzeugt salzsaures Platinchlorid eine geringe Menge eines hellgelb flockigen, in Weingeist löslichen Niederschlages. Eine Fällung bewirkt Ph phormolybdänsäure, doch bildet sich der Niederschlag erst nach einiger Z Gerbsäure macht die Lösung trübe. In der alkoholischen Lösung erze eine weingeistige Bleizuckerlösung eine reichliche Menge eines weissen flocki Niederschlages. Vf. hat die letztere Thatsache benutzt, um die Subst wenn möglich, noch weiter zu reinigen, indem er den mit Aether u. Alko gereinigten Körper in Alkohol löste, die Lösung mit einer weingeisti Bleizuckerlösung so lange versetzte, als ein Niederschlag entstand, diesen einem Leinwandfilter sammelte und stark presste. Der Pressrückstand wu mit Alkohol abgeschlemmt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, vom Schwe blei filtrirt etc.

Das so gereinigte Product stimmt in allen wesentlichen Eigenschaf mit dem durch Alkohol und Aether allein gereinigten Präparate vollstän überein und auch bei der Analyse beider Producte ergaben sich keine V schiedenheiten. Aus den analytischen Daten lässt sich die Formel $C_{36}H_{57}N$ ableiten.

Bei den Versuchen, Derivate des Bitterstoffes darzustellen, musste s Vf., mit Rücksicht auf das nicht sehr reiche Material, welches ihm zur V fügung stand, auf Weniges beschränken und ist auch dieses Wenige sel keineswegs befriedigend. Wie oben angegeben ist, konnte das Glycyrrhiz bitter aus alkoholischer Lösung durch eine weingeistige Bleizuckerlösung fällt werden. Dieser Bleiniederschlag, mit Weingeist gewaschen, gepre getrocknet und zerrieben, stellt eine weisse amorphe Masse dar, welche s weder in kaltem noch in siedendem Wasser, und ebensowenig in Weinge merklich löst. Vf. hat die Bleimengen in Präparaten verschiedener Darst lung bestimmt. Die gewonnenen Resultate weichen indessen nicht unerhe lich von einander ab. Trotz der constatirten Differenzen in den analytisch Daten scheint indessen das eine festgestellt, dass man es nämlich in d Glycyrrhizinbitter mit einer mehrbasischen schwachen Säure zu thun hat.

Acetylchlorid wirkt ohne Frage auf das Glycyrrhizinbitter ein; es gelang Vf. indessen ni aus dem nach dem Abreiben des überschüssig angewendeten Acetychlorids hinterbleibenden amorp Rückstand krystallisirtes oder überhaupt nur ein Product abzuscheiden, welches für die Anal brauchbar gewesen wäre.

Versuche, das Glycirhizinbitter durch Mineralsäuren, durch Verschmelzen mit Aetzkali etc. spalten, lieferten wohl zum Theil darum kein befriedigendes Resultat, weil es Vf., wie gesagt, genügendem Materiale fehlte.

Glycyrrhizinharz. Die Eisenessiglaugen von der Gewinnung und
en Reinigung des sauren glycyrrhizinsauren Ammons aus dem käuflichen
cyrrhizin ammoniacale wurden vereinigt und der Eisessig zum grössten
ile im Vacuum aus dem Wasserbade abdestillirt, die rückständige, noch
se, dickflüssige, tief schwarzbraune Masse in eine Porcellanschale mit
hem Boden gebracht und auf dem Wasserbade unter fleissigem Umrühren
möglichst vollständigen Verflüchtigung der noch vorhandenen Essigsäure
ch mehrere Tage erwärmt. Schliesslich resultirte eine in der Hitze faden-
ende zähe, in der Kälte spröde, braunschwrrze Masse, welche zerrieben
de und sodann ein braunes Pulver darstellte. Dieses wurde in einen ge-
nigen Kochkolben gebracht, mit hochgradigem Alkohol überschichtet, der
ben mit einem Rückflusskühler verbunden u. sein Inhalt durch Erwärmen
dem Wasserbade während mehrerer Stunden in gelindem Sieden erhalten.
h dem Erkalten der Flüssigkeit wurde diese durch ein Filter gegossen
das Auskochen des Rückstandes so oft wiederholt, als sich der Alkohol
ei noch dunkelbraun färbte. Die alkoholischen Flüssigkeiten wurden ver-
gt, der Alkohol abdestillirt und der schwarze harzige Rückstand nun mit
fichem absoluten Alkohol in der früher angegebenen Art ausgekocht.
Theil des Harzes blieb dabei ungelöst; derselbe wurde durch Filtration
ennt und das alkoholische Filtrat mit Wasser fractionirt gefällt. Das zu-
sich Ausscheidende wurde beseitigt und hierauf so viel Wasser hinzuge-
t, dass die wiedergeklärte Flüssigkeit durch neue Wassermengen nicht
r getrübt wurde. Nach mehrtägigem Stehen im bedeckten Glasgefässe
en sich die rothbraunen Harzflocken auf dem Boden des Gefässes zu
m Kuchen vereinigt, welcher von der fast goldgelben, schwach weingeistigen
ssigkeit bedeckt war.

Die wässerige Flüssigkeit wurde abgegossen und es konnte derselben
h Ausschütteln mit Aether eine nicht sehr grosse Menge eines harzigen
pers entzogen werden, welcher in allen Stücken dem harzigen Bodensatze,
durch Wasserzusatz abgeschieden worden war, glich, weshalb er mit
em vereinigt wurde.

Zur weiteren Reinigung wurde das Harz mit Wasser unter Zusatz von
riumcarbonat bis zur vollständigen Lösung in einer Porcellanschale ge-
it. Die Menge des kohlensauren Natrons braucht nur eine sehr geringe
sein. Die Lösung wurde nach längerem Stehen filtrirt, eine Operation,
he sehr zeitraubend war, weil sich das Filter durch eine schleimige Sub-
z rasch verlegte. In der filtrirten, tief goldgelben Flüssigkeit wurde das
z durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure ausgeschieden, die wässerige
ssigkeit, nachdem sich die Flocken auf dem Boden des Gefässes zu einem
hen vereinigt hatten, abgegossen, der Harzkuchen wiederholt mit Wasser
hgeknetet, hierauf in Weingeist gelöst und mit einer alkoholischen Blei-
erlösung so lange versetzt, als etwas gefällt wurde. Der hierbei sich bil-
le Niederschlag wurde durch Filtration getrennt und für sich weiter
rsucht. Er soll mit B bezeichnet werden.

Das weingeistige Filtrat wurde durch Schwefelwasserstoff vom Bleiüber-
sse befreit, der Alkohol nach der Entfernung des Schwefelbleies zum
il abdestillirt und in der Flüssigkeit das Harz durch Wasserzusatz voll-
dig gefällt.

Das Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser wurde noch einige
e wiederholt, um einen Rest eines in Alkohol schwer löslichen Körpers
scheiden und die etwa vorhandene Essigsäure und Schwefelsäure möglichst
ständig zu entfernen.

Schliesslich wurde der durch Wasser gefällte Harzkuchen in einer R schale mit Wasser zu einem Schlamm abgerieben, dieser auf einem Fi gesammelt, mit Wasser sehr gut gewaschen, in Alkohol gelöst, filtrirt und Alkohol auf dem Wasserbade abgedunstet.

Der Körper repräsentirt nun ein schwarzbraunes, glänzendes Harz, wel in dünnen Lagen das Licht mit gelber, in etwas dickerer Schicht mit röthli brauner Farbe durchlässt, vollkommen geschmack- und geruchlos ist, sich Wasser nicht löst, aber leicht durch Alkohol und Eisessig zu dunklen Flüs keiten gelöst wird. Beim Erwärmen auf dem Platinblech erweicht der Kör schmilzt, verbreitet bei steigender Temperatur einen aromatischen Ger entzündet sich und verbrennt mit russender Flamme unter Hinterlassung e ziemlich schwer verbrennlichen Kohle. Bei der vollständigen Verbrenn verbleibt nicht eine Spur von Asche. Erwärmt man die durch verdün kohlensaures Natron erzielte Lösung andauernd mit Natriumamalgam an ei Rückflusskühler, so wird die goldgelb gefärbte Flüssigkeit vollständig entfä und wenn man die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure sauer macht, sche sich ein fast farbloses Harz aus, welches in seinen Eigenschaften inde wenig verschieden ist von der ursprünglichen Substanz. Die Analyse e einen Gehalt von 55,31 p. c. Kohlenstoff und 7,18 p. c. Wasserstoff. Aus di Daten eine Formel zu berechnen, unterlässt Verfasser aus naheliegen Gründen.

Von den Zersetzungen, welche Vf. mit dem Körper versuchte, ist nur Verhalten gegen schmelzendes Aetzkali allein ausführlich zu besprechen, die Ergebnisse dieses Versuches, wie Vf. schon angedeutet, die Differe vollständig beheben, die in Beziehung auf das Verhalten des Glycyrr gegen schmelzendes Aetzkali zwischen den Angaben von WESELSKY BENEDIKT und den vom Vf. gemachten Wahrnehmungen bestehen.

Beim Erhitzen des Körpers mit der drei- bis vierfachen Menge Aet und etwas Wasser in einer Silberschale löste er sich; nach einiger Zeit s sich an der Oberfläche Harz aus, während die Kalischmelze schön gold gefärbt erschien. Bei fortdauernd gesteigerter Temperatur ging das Gold der Schmelze in viel weniger intensives Bräunlichgelb über, das Harz an Oberfläche wurde zäher, es entwickelten sich aromatisch riechende Dä in reichlicher Menge und sodann Wasserstoff, das Feuer wurde nun s stellt, die Schmelze durch Eintauchen der Schale in kaltes Wasser ge und mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, wobei sich der Geruch Fettsäuren intensiv entwickelte. Beim Zusatze der Schwefelsäure hatte eine reiche Menge eines bröckeligen spröden Harzes abgeschieden, d Untersuchung Vf. nach einigen vergeblichen Versuchen aufgegeben hat. diesem wurde die wässerige Lösung durch Filtration getrennt und mit A wiederholt ausgeschüttelt.

Beim Destilliren der von der wässerigen Flüssigkeit getrennten ät schen Lösung hinterblieb eine nicht unbeträchtliche Menge eines bra harzigen Körpers, welcher mit Wasser ausgekocht, mit etwas Bleizucke putzt und neuerlich mit Aether ausgeschüttelt wurde.

Der beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Rückstand löste in heissem Wasser zu einer fast ganz klaren, etwas braun gefärbten Flü keit. Dieselbe wurde durch ein kleines nasses Filterchen noch heiss in kleine Glasschale filtrirt und zum Krystallisiren hingestellt.

Nach nicht sehr langer Zeit bildeten sich etwas braun gefärbte s Krystalle von prismatischem Habitus, welche sich ziemlich rasch vermeh Sie wurden nach mehreren Tagen von der Mutterlauge getrennt, durch

ı in heissem Wasser, Reinigen mit etwas Bleizuckerlösung und Thiere möglichst vollständig entfärbt und untersucht.

Die Krystalle zeigen lebhaften Glasglanz, verwittern beim Liegen an Luft etwas und vollständig beim Trocknen im Wasserbade.

Der Schmelzpunkt der im Wasserbade getrockneten Krystalle wurde h mehrere gut übereinstimmende Versuche zu 207°C. (uncorr.) ermittelt, ıus der corrigirte Schmelzpunkt zu 211°C. berechnet werden konnte.

Die Analyse des Körpers im lufttrockenen Zustande ergab 11,54 p. c. sser und nach dem Trocknen bei 100° 60,73 p. c. Kohlenstoff und 4,67 Wasserstoff; das sind Zahlen, welche der Formel der *Paraoxybenzoëe* vollständig entsprechen.

Es ist überflüssig zu erwähnen, dass der Körper auch gegen Eisenchlorid Verhalten der Paraoxybenzoësäure zeigt.

Der mit B bezeichnete Bleiniederschlag wurde in Wasser suspendirt, Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Schwefelblei filtrirt und das Filtrat auf Wasserbade bis zur Trockniss eingedampft. Die Untersuchung ergab, der in Wasser lösliche dunkle Rückstand Reste der im Vorstehenden hriebenen Bestandtheile der Süssholzwurzel und, wie es scheint, einen nchlorid grünenden Gerbstoff, der nicht weiter untersucht wurde, enthielt.

Zum Schlusse stellt Vf. die Resultate dieser zweiten Abhandlung über Glycyrrhizin folgendermassen zusammen.

1. Die Glycyrrhizinsäure zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefele in Parazuckersäure und Glycyrretin. Zucker wurde unter den Spalsproducten nicht gefunden.

2. Die Parazuckersäure ist von der gewöhnlichen Zuckersäure dadurch rschieden, dass sie, im Gegensatze zu der letzteren, kein krystallisirbares liefert.

3. Das reine Glycyrretin ist ein krystallinischer, fast indifferenter stickhaltiger Körper, welcher mit Brom, Salpetersäure, Acetylchlorid wohl akterisirte Producte giebt, beim Verschmelzen mit Aetzkali aber keine ıoxybenzoësäure liefert.

4. Ausser der Glycyrrhizinsäure wurden als Bestandtheile des käuflichen yrrhizin ammoniacale ermittelt:

a. Das amorphe Glycyrrhizinbitter, eine intensiv bitter schmeckende Substanz, welche Stickstoff enthält und sich im käuflichen Präparate allem Anscheine nach nur in untergeordneter Menge findet;

b. das dunkelbraune, in Alkohol und alkalisch reagirender wässeriger Flüssigkeit mit sattgelber Farbe lösliche Glycyrrhizinharz, das sich mit Aetzkali verschmelzen lässt und hierbei neben einer harzigen Ausscheidung verschiedene flüchtige Fettsäuren und Paraoxybenzoësäure liefert.

ɪn. Sitzungsber. **80.** 2. Abth. November-Heft 1879. Sep.-Abdr. 32 Seiten. ı Vf. mitgetheilt.)

Schliesslich wurde der durch Wasser gefällte Harzkuchen in einer I schale mit Wasser zu einem Schlamm abgerieben, dieser auf einem I gesammelt, mit Wasser sehr gut gewaschen, in Alkohol gelöst, filtrirt un Alkohol auf dem Wasserbade abgedunstet.

Der Körper repräsentirt nun ein schwarzbraunes, glänzendes Harz, we in dünnen Lagen das Licht mit gelber, in etwas dickerer Schicht mit röth brauner Farbe durchlässt, vollkommen geschmack- und geruchlos ist, si Wasser nicht löst, aber leicht durch Alkohol und Eisessig zu dunklen Flü keiten gelöst wird. Beim Erwärmen auf dem Platinblech erweicht der Kö schmilzt, verbreitet bei steigender Temperatur einen aromatischen Ge entzündet sich und verbrennt mit russender Flamme unter Hinterlassung ziemlich schwer verbrennlichen Kohle. Bei der vollständigen Verbren verbleibt nicht eine Spur von Asche. Erwärmt man die durch verdü kohlensaures Natron erzielte Lösung andauernd mit Natriumamalgam an e Rückflusskühler, so wird die goldgelb gefärbte Flüssigkeit vollständig ent und wenn man die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure sauer macht, sch sich ein fast farbloses Harz aus, welches in seinen Eigenschaften ind wenig verschieden ist von der ursprünglichen Substanz. Die Analyse e einen Gehalt von 55,31 p. c. Kohlenstoff und 7,18 p. c. Wasserstoff. Aus d Daten eine Formel zu berechnen, unterlässt Verfasser aus naheliege Gründen.

Von den Zersetzungen, welche Vf. mit dem Körper versuchte, ist nu Verhalten gegen schmelzendes Aetzkali allein ausführlich zu besprechen, die Ergebnisse dieses Versuches, wie Vf. schon angedeutet, die Differe vollständig beheben, die in Beziehung auf das Verhalten des Glycyrr gegen schmelzendes Aetzkali zwischen den Angaben von Weselsky Benedikt und den vom Vf. gemachten Wahrnehmungen bestehen.

Beim Erhitzen des Körpers mit der drei- bis vierfachen Menge Aet und etwas Wasser in einer Silberschale löste er sich; nach einiger Zeit s sich an der Oberfläche Harz aus, während die Kalischmelze schön gol gefärbt erschien. Bei fortdauernd gesteigerter Temperatur ging das Gol der Schmelze in viel weniger intensives Bräunlichgelb über, das Harz an Oberfläche wurde zäher, es entwickelten sich aromatisch riechende Dä in reichlicher Menge und sodann Wasserstoff, das Feuer wurde nun a stellt, die Schmelze durch Eintauchen der Schale in kaltes Wasser gel und mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, wobei sich der Geruch Fettsäuren intensiv entwickelte. Beim Zusatze der Schwefelsäure hatte eine reiche Menge eines bröckeligen spröden Harzes abgeschieden, de Untersuchung Vf. nach einigen vergeblichen Versuchen aufgegeben hat. diesem wurde die wässerige Lösung durch Filtration getrennt und mit Ae wiederholt ausgeschüttelt.

Beim Destilliren der von der wässerigen Flüssigkeit getrennten ät schen Lösung hinterblieb eine nicht unbeträchtliche Menge eines bra harzigen Körpers, welcher mit Wasser ausgekocht, mit etwas Bleizucker putzt und neuerlich mit Aether ausgeschüttelt wurde.

Der beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Rückstand löste in heissem Wasser zu einer fast ganz klaren, etwas braun gefärbten Flü keit. Dieselbe wurde durch ein kleines nasses Filterchen noch heiss in kleine Glasschale filtrirt und zum Krystallisiren hingestellt.

Nach nicht sehr langer Zeit bildeten sich etwas braun gefärbte s Krystalle von prismatischem Habitus, welche sich ziemlich rasch vermeh Sie wurden nach mehreren Tagen von der Mutterlauge getrennt, durch

in heissem Wasser, Reinigen mit etwas Bleizuckerlösung und Thier-
möglichst vollständig entfärbt und untersucht.

Die Krystalle zeigen lebhaften Glasglanz, verwittern beim Liegen an Luft etwas und vollständig beim Trocknen im Wasserbade.

Der Schmelzpunkt der im Wasserbade getrockneten Krystalle wurde n mehrere gut übereinstimmende Versuche zu 207° C. (uncorr.) ermittelt, us der corrigirte Schmelzpunkt zu 211° C. berechnet werden konnte.

Die Analyse des Körpers im lufttrockenen Zustande ergab 11,54 p. c. ser und nach dem Trocknen bei 100° 60,73 p. c. Kohlenstoff und 4,67 Wasserstoff; das sind Zahlen, welche der Formel der *Paraoxybenzoë-* vollständig entsprechen.

Es ist überflüssig zu erwähnen, dass der Körper auch gegen Eisenchlorid Verhalten der Paraoxybenzoësäure zeigt.

Der mit B bezeichnete Bleiniederschlag wurde in Wasser suspendirt, Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Schwefelblei filtrirt und das Filtrat auf Wasserbade bis zur Trockniss eingedampft. Die Untersuchung ergab, der in Wasser lösliche dunkle Rückstand Reste der im Vorstehenden riebenen Bestandtheile der Süssholzwurzel und, wie es scheint, einen ichlorid grünenden Gerbstoff, der nicht weiter untersucht wurde, enthielt.

Zum Schlusse stellt Vf. die Resultate dieser zweiten Abhandlung über Glycyrrhizin folgendermassen zusammen.

1. Die Glycyrrhizinsäure zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefel- in Parazuckersäure und Glycyrretin. Zucker wurde unter den Spal- sproducten nicht gefunden.

2. Die Parazuckersäure ist von der gewöhnlichen Zuckersäure dadurch rschieden, dass sie, im Gegensatze zu der letzteren, kein krystallisirbares liefert.

3. Das reine Glycyrretin ist ein krystallinischer, fast indifferenter stick- haltiger Körper, welcher mit Brom, Salpetersäure, Acetylchlorid wohl akterisirte Producte giebt, beim Verschmelzen mit Aetzkali aber keine oxybenzoësäure liefert.

4. Ausser der Glycyrrhizinsäure wurden als Bestandtheile des käuflichen yrrhizin ammoniacale ermittelt:

a. Das amorphe Glycyrrhizinbitter, eine intensiv bitter schmeckende Substanz, welche Stickstoff enthält und sich im käuflichen Präparate allem Anscheine nach nur in untergeordneter Menge findet;

b. das dunkelbraune, in Alkohol und alkalisch reagirender wässeriger Flüssigkeit mit sattgelber Farbe lösliche Glycyrrhizinharz, das sich mit Aetzkali verschmelzen lässt und hierbei neben einer harzigen Ausscheidung verschiedene flüchtige Fettsäuren und Paraoxybenzoësäure liefert.

n. Sitzungsber. **80.** 2. Abth. November-Heft 1879. Sep.-Abdr. 32 Seiten. Vf. mitgetheilt.)

Kleine Mittheilungen.

Alkoholbereitung mittels Electricität. Berthelot's Experiment wurde kürzli
folgender Weise ausgeführt: Eine Batterie von 8 Bunsen'schen Elementen wurde mit einem sch
genden Commutator in Verbindung gesetzt, so dass denselben abwechselnd ca. 12 bis 15 St
pro Secunde passirten, welche nun zu zwei Platinschwammelektroden führten.

Die Platincylinder wurden in angesäuertes Wasser getaucht und die Contactwirkung so
gerichtet, dass weder Sauerstoff noch Wasserstoff entwich, sondern das zersetzte Wasser sofor
generirt wurde. Nach dieser Regulirung wurden die beiden Elektroden des Apparates in
wässerige Lösung von Glykose gebracht. Auf diese Weise wurde Alkohol, obgleich in kl
Mengen, erzeugt, doch hofft man, dass durch Verbesserungen der Apparate der Process beschle
werden kann, um ihn technisch nutzbar zu machen. (The Drugg. Circ.; Pharm. C.-H. **21.** 9

Das neue Steinsalzbergwerk bei Inowraczlaw in der Provinz Posen scheint
besondere Bedeutung gewinnen zu sollen. Seit Mitte Mai 1879 bis Neujahr sind rund 400 00
abgesetzt worden, welche hauptsächlich nach Polen gingen, wohin das Steinsalzbergwerk gege
concurrirenden Werke von Stassfurt und Leopoldshall eine Frachtbegünstigung von etwa 60 P
Ctr. geniesst. Ausserdem wurden etwa 50 000 Ctr. Gyps gefördert, welche besonders nach Ostpre
Absatz fanden, in Concurrenz mit dem überseeisch eindringenden französischen Düngergyps,
auch mit demjenigen aus dem Saalgebiete. Das Bergwerk beschäftigt gegenwärtig 250 Arbeiter
erwartet man für das laufende Jahr einen Absatz von 800 000—1 000 000 Ctr.. (Oest. Z. **28.**

**Der Werth der Edelmetallproduction der Vereinigten Staaten N
amerikas** wird für das Fiscaljahr 1878/9 officiell mit 79 712 000 Dollars angegeben, w
38 900 000 Dollars auf Silber entfallen. Nahezu das ganze Gold und ein grosser Theil des in
Vereinigten Staaten erzeugten Silbers wurde in den Münzämtern eingelöst oder zu anderen Zwe
verwendet; das Uebrige — was nach diesen Angaben nicht sehr bedeutend sein kann — w
exportirt. Die jährliche Consumtion der Vereinigten Staaten an Edelmetallen für Manufacturzw
wird auf 7 000 000 Dollars Gold und 5 000 000 Dollars Silber geschätzt. (Engineering. **29.** 6

Inhalt: Alkoholbereitung mittels Electricität 288. — Bel, J. A. Le., Aktives Methylpropylcarbinol 2
Bernheimer, O., Organische Nitroprusside 280. — Berthelot, Zersetzung des Kaliumpermanganat durch W
stoffsuperoxyd 275; Silbertritoxyd 277. — Bertrand, Arm., Einw. v. Titanchlorid und Antimonchlorid auf
säureanhydrid 277. — Böttger, R., Auftreten von Ozon beim Verdampfen versch. Flüssigkeiten 275: Vert
Zinnchlorürs zu chlorsaurem Kali 276. — Bourgoin, E., Elektrolyse der Malonsäure 278. — Bréon, R., Tre
der Mineralien 280. — Brown, Fr. D., Methoden der fractionirten Destillation 274. — Crafts, J. M., u. F. M
Dichte des Jods bei höherer Temperatur 273; Messung hoher Temperaturen 274. — Daubrée, Vulkanischer
gefallen 1880 auf Dominica 282. — Edelmetallproduction der Vereinigten Staaten Nordamerikas 288. — Fou
F., u. A. M. Levy, Künstliche Darst. v. Feldspathen mit Baryt 280; Künstliche Darst. eines Leukotephrites 2
Gayon, U., Inactive Glykose oder neutraler Zucker 279. — Geuther, A., Einw. von Kohlenoxyd auf die A
nydrate bei höherer Temperatur 277. — Girard, Ch, Darst. reiner Lävulose 279. — Goldschmidt, H.,
chlorsalpetersäure 275. — Goldschmidt, G., Idrialin 281. — Grimaux, E., u. P. Adam, Einw. von Bro
Epichlorhydrin 278. — Habermann, J., Glycyrrhizin 282. — Horsin, Déon, P., Neutraler Zucker und I
zucker 279. — Knecht, W., Dampfdichtebestimmungen im Dampfe von Fünffachchlorphosphor 274. — Lem
Verb. des Phosphorwasserstoffes mit Chlorwasserstoff 275. — Lippmann, E., u. R. Lange, Einw. von Stic
auf organische Körper 277. — Marcano, V., Neues Platinsulfocyanat 277. — Meunier, Künstl. Darstellun
Spinells u. Korundes 280. — Meyer, V., Calorimetrische Temperaturbest. 274. — Millot, A., Dicalciumph
276. — Muir, M. M. P., Wechselzersetzung von Chlorbarium und Kaliumoxalat 274. — Muir, M. M. P., un
Slater, Einfluss des Wassers auf den Verlauf chemischer Reactionen 274. — Naumann, Al., Verhältnis
Moleculargewicht u. Dampfdichte 274. — Pawlewski, Br., Geschwindigkeit der Reactionen 274. — Pitkin
Neue Platinkaliumsalze 277. — Reichardt, E., Grosslüderer Mineralquelle bei Salzschlirf 281. — Steinsalzberg
bei Inowraczlaw 288. — Stenhouse, J., u. C. E. Groves, Betaorcinol u. Derivate 279. — Stolba, F., Stei
proben 280; Kupfergehalt der Steinkohlen 280. — Thorpe, Moleculargewichte u. specifische Gewichte flüssiger
stanzen 275. — Thorpe, F. E., u. J. J. Watts, spec. Volumen des Krystallwassers 274. — Tidy, Untersuchu
über Flusswässer 280. — Vangel, B., Einw. wasserentziehender Mittel auf Säuren 277. — Vincent, C., React
des wässerigen Dimethylanilins auf Metallsalzlösungen 278. — Willm, Ed., Mineralwässer von Büssang 281; Mi
quellen von Bourboule 281.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

· r and
135.57

No. 19. **Chemisches Central-Blatt.** 12. Mai 1880.

...int wöchentlich, der ...ang mit 6–8 Tafeln, ...und Namen-Register, ...t system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

HARVARD COLLEGE LIBRARY

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

L. Joulin, Untersuchungen über *Diffusion*. Diese erstrecken sich auf die *Condensa... der Gase durch poröse Körper, auf die Auflösung der Gase in Flüssigkeiten* in Be...rung mit einer Membran oder nicht und auf die *Gleichgewichtszustände*, welche sich ...chen den condensirten oder gelösten Gasen u. einer dieselben umgebenden begrenzten ...osphäre herstellen. Es wurde jedesmal der Einfluss des Druckes (zwischen einigen ... Quecksilber und 4 Atmosphären) und der Temperatur (zwischen 8° und 100°) studirt. ... Apparat bestand aus einer Glasröhre, welche den absorbirenden Körper enthielt; sie ... durch zwei Bleiröhren und Glashähne einerseits mit einem Manometer, andererseits ... einer Quecksilberpumpe verbunden, durch die man bei Beginn des Versuches die Röhre ...cuirte und später die Gase für die Analyse extrahirte.

I. *Holzkohle*. — A. *Condensation der Gase*. — *Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff*. ...Die condensirte (Gewichts-) Menge ist dem Drucke nahezu proportional. Dies ist das ... DALTON für die Auflösung dieser Gase in Flüssigkeiten gefundene Gesetz.

2. Bei gleichem Drucke sind die condensirten Mengen nahezu umgekehrt proportional ... Temperaturen. Bei 0° u. 1800 mm absorbiren 4 g Kohle 105 ccm O, 97 ccm N und ...ccm H. Bei 0° und 430 mm: 11 ccm N und 6 ccm H.

3. Die Sättigung erfolgt augenblicklich oder ist doch mindestens zu rasch, um durch ... verfügbaren Mittel gemessen zu werden.

Kohlensäure. 1. Bei gleicher Temperatur wächst die absorbirte Menge rascher als der ...ck bis 300 mm, von da an langsamer und nahezu proportional mit dem Drucke.

2. Bei gleichem Drucke nimmt die condensirte Menge rascher als die Temperatur ab, ...schen 0° und 100°; weiter hin sind die Veränderungen nahezu proportional mit der ...nperatur. 4 g Kohle absorbirten bei 0° und 1700 mm 240 ccm; bei 300 mm und 0° ... ccm.

3. Die zur Sättigung nöthige Zeit wächst mit dem Drucke bei gleicher Temperatur; ... nimmt bei gleichem Drucke mit zunehmender Temperatur ab. 240 ccm wurden bei ...und 1800 mm in 1 Stunde um 20 mm, 109 ccm bei 0° u. 300 mm in 1 Stunde u. 6 Min.; ...ccm bei 100° und 749 mm in 10 Minuten condensirt.

Gasgemenge. 1. Die Condensation von Gasgemengen erfolgt langsamer, als wenn die ...se getrennt sind; bei 0° und 1800 mm dauert die Sättigung mit atmosphärischer Luft ...Stunden, während Wasserstoff und Stickstoff allein momentan absorbirt werden.

2. Für mehrere der untersuchten Gemenge ($^1/_2CO_2 + {}^1/_2$ Luft; $^1/_2CO_2 + {}^1/_2N$; $^1/_2O$ ... $^1/_2N$) sind die Mengen der condensirten Gase bei weitem nicht in dem Verhältnisse, ...welchem sie einzeln absorbirt worden wären.

B. *Entbindung condensirter Gase*. — Die condensirte Menge ist unabhängig von dem ...ne, in welchem die Temperatur und der Druck variirt, geringer im Falle der Entbin...g als der Absorption.

C. *Gleichgewicht zwischen den absorbirten Gasen und einer begrenzten Atmosphäre*. — ... Versuche wurden nur bei gewöhnlichem Drucke und gewöhnlicher Temperatur aus...führt. Das absorbirte Gas war Kohlensäure, wovon etwa 100 ccm 4 g Kohle sättigen; ... äussere Atmosphäre war successive Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Luft, 300 ccm.

Folgendes sind die Hauptresultate:

1. Die Gasmenge, welche nöthig ist, um 1 Vol. Kohlensäure zu verdrängen, ist Stickstoff und Wasserstoff viel kleiner als für Sauerstoff. Die gewöhnliche Luft partici an der Erscheinung mit ihren beiden Bestandtheilen.

2. Die Zeit zur Herstellung des Gleichgewichtes variirt mit der Natur des äusse Gases; so wird die Condensation des Wasserstoffes in einigen Augenblicken erreicht, des Stickstoffes in 10 Stunden, die des Sauerstoffes noch später. In Stickstoff u. Was stoff ist die Entbindung der CO_2 sehr schnell, in atmosphärischer Luft dauert sie 10 St

D. *Feuchte Gase.* — Durch die Einführung von Wasserdämpfen in Glocken, wel 300 ccm ($^1/_2 CO_2$ + $^1/_2$ Luft) enthielten, deren Absorption durch 4 g Kohle seit einer Stu begonnen hatte, wurde die Erscheinung völlig getrübt; die Absorption der CO_2 wurde gleich angehalten, ein Theil derselben an die Atmosphäre zurückgegeben, und nach Stunden hatte sich das Gleichgewicht hergestellt: für Wasserdampf mit der Hälfte, Alkoholdampf mit $^1/_5$ des sofort bei der Einführung absorbirten.

II. *Holzkohle mit Flüssigkeit getränkt.* — *Wasser:* Die Erscheinungen s fast dieselben wie mit trockener Kohle; Stickstoff wird augenblicklich, Kohlensäure Sauerstoff sehr langsam absorbirt. — *Schwefelkohlenstoff:* Geringere Absorption, au blickliche Sättigung. — *Alkohol:* Noch geringere Absorption, Sättigung nach 24 Stdn. Im Sonnenlichte erwärmt sich die Kohle rascher als die Glaswand, auf welcher sich Wa condensirt, während zugleich die Absorption durch die Kohle beschleunigt wird.

III. *Andere poröse Körper.* — Platinschwarz und nicht geschmolzenes Pallad zeigen ein sehr geringes Absorptionsvermögen, und die Variationen mit Druck und T peratur sind widersprechend. — Ackererde gab bei gewöhnlichem Drucke u. Temper nach 24 Stdn. ein wenig CO_2 aus und absorbirte in beträchtlicher Menge N und O der Atmosphäre, von letzterem doppelt so viel als von ersterem. (C. r. **90.** 741– [29.*] März. Paris.)

P. Cassamajor, Tabellen über die *Ausdehnung des Wassers durch die Wärme* Correction der Resultate der *Maassanalyse.* (Z. f. anal. Chem. **19.** 177—83.)

H. Sainte-Claire Deville und **L. Troost,** Ueber die *Bestimmung hoher Temp turen.* In der Sitzung der Pariser Academie vom 23. Sept. 1878 hat DEVILLE über suche berichtet, die er gemeinschaftlich mit DEBRAY über die Dissociation der Oxyde Platinfamilie ausgeführt hat (**78.** 682); es wurde dabei mitgetheilt, dass die Messung Temperaturen mit einem Apparate erfolgt sei, welchen sie 1863 zur Bestimmung des dehnungscoëfficienten des Porcellans benutzt hatten. Dieser ist seitdem durch Mitben ung der Sprengel'schen Pumpe vereinfacht worden, wodurch es möglich wird, die in Reservoir enthaltene thermometrische Substanz (Stickstoff), so oft man es will, zu entfer und zu messen. Die Verff. beschreiben diese Methode in der vorliegenden Arbeit, wel vor der manometrischen Methode REGNAULT's unleugbare Vorzüge besitzt.

Ein cylindrisches Gefäss von Porcellan (von BAYEUX) mit abgerundeten Endfläche mindestens 50 ccm Inhalt dient als thermometrisches Reservoir. Mit ihm ist eine capil Porcellanröhre von 30 cm Länge verbunden. An letztere ist ein gläserner Dreiwegh gekittet, durch welchen man das Gefäss abwechselnd mit der äusseren Luft und du eine fast capillare Bleiröhre mit einer Sprengelpumpe in Verbindung setzen kann. Thermometer steht in einem Gefässe aus feuerfestem Thon mit doppelten Wänden, d Zwischenraum mit Asbest ausgefüllt ist. Die Erhitzung geschieht durch Theeröl, de Ausfluss durch einen sehr empfindlichen Hahn geregelt wird. Die Verff. empfehlen d Art der Erhitzung als äusserst vortheilhaft. Sobald man die gewünschte Hitze erre hat, regelt man den Zufluss des Oeles so, dass der im Gefäss enthaltene Stickstoff weder ausdehnt noch zusammenzieht. Hiervon kann man sich leicht überzeugen, in man die mit der Atmosphäre communicirende Oeffnung des Dreiweghahnes mittels e Chlorcalciumrohres mit einer Röhre verbindet, die man in Wasser taucht und dadurch Unveränderlichkeit des Volumens beobachtet. Man stellt nun den Dreiweghahn so, man alle Verbindung des Reservoirs sowohl mit der Luft als auch mit der Sprengelpu abschneidet, und evacuirt die Bleiröhre, welche den Hahn mit der Pumpe verbindet, wo man die Verbindung der letzteren mit dem Gefässe herstellt und den Stickstoff auspu Diesen sammelt man in einer graduirten Röhre über Quecksilber und hört nicht eher Pumpen auf, als bis auch nicht die geringste Blase mehr erscheint. Die Messröhre sodann mit Wasser umgeben, und nach einiger Zeit die Temperatur desselben und gleich das Volum des Stickstoffes, sowie die Höhe des Quecksilberniveaus in der R bestimmt. Mit diesen Daten kann man das Gasvolum auf 0° und 760 mm reduci und wenn man durch einen vorhergehenden Versuch das bei 0° und 760 mm im Ther metergefässe wirklich enthaltene Stickstoffvolum bestimmt hat, so lässt sich die Temper berechnen.

Der Apparat hat aber einen schädlichen Raum, nämlich das Volum der Thermom röhre. Um die deshalb nöthige Correction ausführen zu können, bringt man neben di Röhre eine andere, genau gleich lange und gleich weite an, welche *Compensator* gen

d. (Das Princip dieser Methode ist, wie die Vff. bemerken, zuerst von HERVÉ MANGON nn. de la Soc. météorol. 11. 139] angegeben): Sie ist an ihrem unteren Ende geschlossen l oben mittels eines Dreiweghahnes gerade so wie die Thermometerröhre mit der rengelpumpe verbunden. Man schliesst den Hahn des Compensators in demselben Monte wie den des Thermometers, und nach dem Auspumpen des letzteren bestimmt man ganz die gleiche Weise das Volum des Stickstoffes im Compensator, welches gleich dem des schädlichen Raumes. Endlich zieht man dasselbe von dem zuerst gefundenen kstoffvolumen ab und erhält genau den im Thermometerkörper selbst enthaltenen Stickf. Die Vff. bemerken schliesslich, dass man die Messung des Gasvolums mit aller nur enklichen Vorsicht auszuführen hat. Zur Reduction der Gasvolumen auf Normaldruck Temperatur dient die bekannte Formel $V = \frac{V_0(1 + kt)H}{(1 + \alpha t)760}$, wo V_0 das Volum des Revoirs (d. h. das Volum der aus dem ganzen Apparate ausgepumpten Luft minus der Compensators, alles auf 0° und 760 mm bezogen), V das Volumen der bei t^0 im Revoir (minus Compensator) gebliebenen Luft, ebenfalls auf 0° und 760 mm reducirt, und ie Summe der Coëfficienten der normalen und permanenten Ausdehnung (s. DEVILLE TROOST C. r. **69**. 169) ist. (C. r. **90**. 77. 30. [29.*] März. Paris.)

Edgar F. Smith, Neue *elektrolytische Resultate* mit Uran-, Molybdän-, Wolfram-, nad-, Didym- und Cerverbindungen. (Ber. Chem. Ges. **13**. 751—54. 12. [2.] April. nsylvanien, Chem. Univ. Labor.)

4. Organische Chemie.

Carl Hell und **Fr. Urech**, Ueber *Substitutionsgeschwindigkeit des Broms in der Fettre.* (Ber. Chem. Ges. **13**. 331—41. 22. März [Febr.] Stuttgart, Techn. Hochschule.)

Camille Vincent und **Delachanal**, Ueber einige Eigenschaften der *Gemenge aus hyl- und Methylalkohol mit Methylcyanid.* Die Verff. haben vor einigen Jahren (**78**.) in den rohen Benzinen von der Destillation des Steinkohlentheeres die Gegenwart Methylcyanid, gemengt mit Schwefelkohlenstoff und gewöhnlichem Alkohol, nachgesen. Die letzteren beiden konnten im reinen Zustande isolirt werden, das Methylcyanid r konnte man nur gemengt mit 30 p. c. Alkohol abscheiden. Durch weiter fortgesetzte wirkung von Phosphorsäureanhydrid ist es gelungen, eine kleine Quantität des Cyanids zu erhalten. Es siedet bei 81,6° bei gewöhnlichem Drucke, während die oben genten Gemenge bei 73° siedeten, also bei niedrigerer Temperatur als die beiden mit nder gemengten Flüssigkeiten für sich, was auf die Gegenwart eines dritten Körpers lem Gemenge schliessen lässt. Es wurden deshalb Versuche mit reinen Gemengen aus ohol u. Methylcyanid angestellt, welche 10, 20, 30—90 p. c. Alkohol enthielten, welche aben, dass der Siedepunkt in dem Maasse rasch sinkt, wie der Alkoholgehalt zunimmt: niedrigste Temperatur (72,6°) wurde mit einem Gemenge von 56 p. c. Alkohol und o. c. Cyanid erreicht, welches beinahe äquivalente Mengen sind. Die erhaltenen Reate sind in der fünften Columne der folgenden Tabelle verzeichnet, welche auch noch ere Daten enthält.

Gemenge		Dichte bei 0°	Contraction b. 0°	Siedep.	Gemenge		Dichte bei 0°	Contraction b. 0°	Siedep.
ohol	Cyanid				Alkohol	Cyanid			
0	100	0,8052	0	81.6	60	40	0,8102	0,00111	72.7
0	90	0.8059	0.00007	76.8	70	30	0,8114	0,00177	73,2
20	80	0,8067	0,00017	74.8	80	20	0,8127	0,00251	74,1
30	70	0.8075	0.00029	73.8	90	10	0,8130	0,00211	75,4
40	60	0,8083	0.00046	73.2	95	5	„	0,00138	„
50	50	0.8092	0,00071	72.7	100	0	0,8120	0	78,4

Trennung des Methylcyanids vom Aethylalkohol. Bei der Destillation geht zuerst ein nenge, welches 56 p. c. Alkohol enthält, über, dann folgen Gemenge, welche an Alkohol Cyanid reicher sind, je nachdem man ein Gemenge hatte, welches mehr oder weniger 56 p. c. Alkohol enthielt. Um beide zu trennen, wird man also nach der fractionirten tillation in dem Gemenge mit niedrigstem Siedepunkte die grösstmögliche Menge Chlorum lösen, um den Alkohol zu absorbiren, dann im Wasserbade destilliren und das luct von neuem fractioniren. So erhält man auf kürzestem Wege ein an Methylcyanid reiches Gemenge, aus welchem man durch P_2O_5 die letzten Antheile Alkohol und h Rectification die kleine Menge Aethylacetat entfernt, welche durch Einwirkung der entstanden war. Verff. haben auf diese Weise mehrere Liter reines Methylcyanid, hes constant bei 81.6° siedete, erhalten.

Die Vff. haben ferner die Siedepunkte und Dichten verschiedener Gemenge von thylalkohol und Methylcyanid bestimmt. Reiner Methylalkohol war aus Methylcitrat du Behandlung mit Kalilauge dargestellt worden; er siedete bei 64,8° unter normalem Druc denselben Siedepunkt 64,8° besass ein anderes aus Methylformiat nach Bordet und Ba bereitetes Product, wonach Vff. diese von den gewöhnlichen Angaben abweichende als den wahren Siedepunkt des Methylalkohols ansehen. Die Resultate sind folgende:

Gemenge		Dichte bei 0°	Contraction b. 0°	Siedep.	Gemenge		Dichte bei 0°	Contraction b. 0°	Siede
Alkohol	Cyanid				Alkohol	Cyanid			
0	100	81,6	0,8052	0	60	40	64,2	0,8110	0,003
10	90	74,0	0,8063	0,00076	70	30	63,8	0,8115	0,003
20	80	69,2	0,8073	0,00148	80	20	63,7	0,8115	0,003
30	70	67,1	0,8083	0,00218	90	10	64,0	0,8109	0,001
40	60	65,7	0,8093	0,00278	100	0	64,8	0,8098	0
50	50	64,8	0,8102	0,00332					

Die Trennung beider geschieht ähnlich wie oben angegeben. (C. r. **90**. 747—50. [2 März. Paris.)

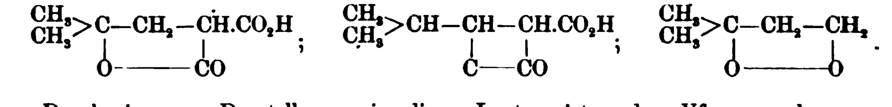
H. Hübner und **E. Lellmann**, Ueber einen *Dijodpropylalkohol* und einen *Jodal alkohol.* Allylalkohol mit dem vierfachen Volum Chloroform verdünnt, getrocknet und Jod (in Chloroform gelöst) giebt lange farblose Nadeln von Dijodpropylalkohol, $C_3H_5J_2$. welcher mit Chloroform erwärmt oder mit Natriumcarbonat behandelt in Jodallylalko $C_3H_4J.OH$, übergeht. (Ber. Chem. Ges. **13**. 460—61. 22. März. [Febr.] Göttingen.)

V. Merz, Zur „Orientirung". Bezüglich der *Einwirkung von CO auf Alkalien* weist Vf. gegen Geuther (S. 277) auf die schon vor 2½ Jahren von ihm und Tibirica (116) gemachte Mittheilung. (Ber. Chem. Ges. **13**. 12. April. [17. März.] Zürich.)

Carl Hell und **O. Mühlhäuser**, Ueber die aus *Brombuttersäure durch Einwirk von Silber entstehenden Säuren* $C_8H_{14}O_4$. Ausser einer flüchtigen ölförmigen Säure, wel wahrscheinlich mit der Isocrotonsäure identisch ist, entstehen hierbei zwei Säuren von Zusammensetzung der *Korksäure*, welche sowohl unter sich als auch von den durch gleiche Reaction aus Bromisobuttersäure entstehenden zwei isomeren Säuren bestim verschieden sind. Da auch die durch Oxydation entstehende Korksäure, wie eine neu dings begonnene genaue Untersuchung derselben und ihrer Salze noch bestimmter na weisen wird, durchaus verschieden ist, so sind jetzt im Ganzen 5 *isomere Korksäuren* kannt, deren Bildungs- und Constitutionsverhältnisse demnächst eine nähere Besprechu finden sollen. (Ber. Chem. Ges. **13**. 479—82. 22. März. [Febr.] Stuttgart.)

Julius Bredt, *Zur Constitution der Lactone.* Vor Kurzem sprach Erlenmeyer seiner Arbeit über Phenylbrommilchsäure [S. 241]) die Ansicht aus, dass der *Terebinsä* die Constitution (I.) zukomme, im Gegensatze zu der früher angenommenen Formel (I Das aus der Terebinsäure durch CO_2-Abspaltung entstehende Lacton hätte dann noch Constitution III.

I. II. III.



Durch eine neue Darstellungsweise dieses Lactons ist es dem Vf. nun gelungen, Richtigkeit der Erlenmeyer'schen Ansicht sehr wahrscheinlich zu machen. In seiner A beit über „Hydroxylirung durch directe Oxydation" (**78**. 787) kommt R. Meyer zu d Schlusse, dass nur solche Wasserstoffatome durch Oxydation direct in Hydroxyl überfü bar sind, welche isolirt am Kohlenstoffe stehen, so dass durch deren Hydroxylirung e tertiäre Verbindung entsteht. Für die Isobutylameisensäure hat W. v. Miller (Lieb. A **200**. 278; C.-Bl. **79**. 630) in neuester Zeit bewiesen, dass bei der Oxydation mit üb mangansaurem Kali die β-Hydroxyisobutylameisensäure und neben diesem tertiären C binol keine andere Oxysäure entsteht. Aus der *Isocapronsäure* musste demnach eine Oxysäure entstehen, und war dieselbe identisch mit derjenigen, welche aus dem Lact der Isocapronsäure durch Kochen mit Alkalien erhalten wird (Lieb. Ann. **200**. 63), durfte sie in freiem Zustande nicht existenzfähig sein, sondern musste, aus ihrem Sa frei gemacht, in das Lacton übergehen. Der Versuch hat nun diese Voraussetzung v kommen bestätigt. Es erscheinen hiernach die Lactone als die Phtalide der Fettrei Wie diese von der Phtalsäure, so leiten sich jene von der Bernsteinsäure ab, und es li die Annahme nahe, dass auch das von Saytzeff dargestellte Reductionsproduct des Be

nsäuredichlorides (**73.** 803) kein Aldehyd, sondern ein Lacton ist, eine Analogie, welche n aus dem von BAEYER dargestellten, dem Fluoresceïn entsprechenden Succineïn des orcins (**71.** 676) hervorgeht. (Ber. Chem. Ges. **13.** 748—49. 12.)

C. Graebe und **Behaghel v. Adlerskron**, Ueber einige *Carbazolderivate*. *Methylcarbazol*, $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{matrix}\right>NCH_3$, wurde durch Erhitzen von Carbazol mit Kalihydrat u. Jodmethyl 170—190° in der Röhre dargestellt. Schmelzp. 87°, weisse perlmutterglänzende Blättn oder Nadeln. Die Pikrinsäureverbindung bildet dunkelrothe Nadeln, Schmelzp. 141°. *Aethylcarbazol*, $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{matrix}\right>NC_2H_5$, wie das vorige dargestellt. Schmelzp. 67—68°, Blättchen, rinsäureverbindung feine hellrothe Nadeln, Schmelzp. 97°. — *Aethylcarbazolin*. Die von konnten durch HJ und P nicht in die entsprechenden Derivate des Azolins ewandelt werden, es wurden vielmehr die Radicale Me und Ae eliminirt. Es waren Methyl- und Aethylcarbazol nur Carbazol und Carbazolin entstanden. Letzteres gab, Alkohol und Jodäthyl erhitzt, grosse dicke Tafeln eines monoäthylirten Carbazolins. *Acetylcarbazolin*, $C_{12}H_{14}N(C_2H_3O)$, durch Erhitzen von Carbazolin mit Essigsäureanhy-: schöne weisse Nadeln, Schmelzp. 98°. — *Tetranitrocarbazol*, $C_{12}H_5(NO_2)_4N$, durch ragen von Carbazol in conc. Salpetersäure und 1,49 spec. Gew. (Lieb. Ann. **202.** 27. 27. März.)

W. Knecht, Chlorderivate des *Carbazols*. Trichlorcarbazol, Hexachlorcarbazol, Octorcarbazol, Perchlorbenzol aus Carbazol. (Lieb. Ann. **202.** 27—31. 27. März.)

S. Gabriel und **A. Deutsch**, Ueber *schwefelhaltige Derivate der Diphenylsäure*. 1. vate der *Diphenylmonosulfonsäure*: Diphenylmonosulfonchlorid, $C_{12}H_9SO_2Cl$, -amid, $_9$.SO_2NH_2, Diphenylmonosulfhydrat (Diphenylmercaptan), $C_{12}H_9.SH$, Diphenylsulfid, $H_9)_2S$, Diphenylsulfon, $(C_{12}S_9)_2SO_2$, Diphenyldisulfid, $C_{12}H_9.S.S.C_{12}H_9$, Diphenylmononsäure, $C_{12}H_9.SO_2H$, Diphenylmonosulfonsäure-Aethyläther, $C_{12}H_9.SO_3.C_2H_5$, Diphenylcyanid, $C_{12}H_9.S.CN$, Diphenylmonosulfacetsäure, $C_{12}H_9.S.CH_2COOH$. — 2. Derivate *Diphenyldisulfonsäure*: Diphenyldisulfonchlorid, $C_{12}H_8(SO_2Cl)_2$, Diphenyldisulfamid, $_8(SO_2NH_2)_2$, Diphenyldisulfhydrat, $C_{12}H_8(SH)_2$, Diphenyldisulfacetsäure, $C_{12}H_8(S.CH_2.$ $H)_2$. (Ber. Chem. Ges. **13.** 386—91. 8. März. [24.* Febr.] Berlin.)

Otto Fischer, Ueber *Diamidotriphenylmethan*. (Ber. Chem. Ges. **13.** 665—69. 12. l. [22. März.] München.)

E. Ador, Ueber das *Isophtalophenon*. Das Phtalophenon ist $C_6H_4<^{C(C_6H_5)_2}_{CO}>O$ ER.) Durch Behandeln von Isophtalsäurechlorid mit Benzol und Al_2Cl_6 erhielt Vf. das netrische Isophtalophenon $C_6H_4<^{CO.C_6H_5}_{CO.C_6H_5}$. Bei dieser Reaction werden die Chlore des Chlorids succesive ersetzt:

$$C_6H_4(COCl)_2 + C_6H_6 = C_6H_4<^{CO.C_6H_5}_{CO.Cl} + HCl$$

$$C_6H_4<^{CO.C_6H_5}_{CO.Cl} + C_6H_5 = C_6H_4<^{CO.C_6H_5}_{CO.C_6H_5} + HCl$$

giebt die Unterschiede vom Phtalophenon an. — Er beschreibt ferner Nitro- und Amidorate. (Ber. Chem. Ges. **13.** 320—23. 8. März. [Januar.] Genf.)

E. Baumann und **Ferd. Tiemann**, Ueber *indigweiss- und indoxylschwefelsaures Kalium*. widerlegen die von BAEYER (**78.** 649) ausgesprochenen Zweifel an der Existenz des xylschwefelsauren Kalis und zeigen, dass dasselbe durchaus verschieden von dem indigsschwefelsaurem Kalium ist. (Ber. Chem. Ges. **13.** 408—15. 8. März. [23. Febr.] Berlin.)

J. Kachler und **F. V. Spitzer**, Ueber das *Camphen des Borneols und Camphers*. n. Sitzungsber. **80.** 2. Abthl. 197—216. C.-Bl. 1879. 612.)

J. Kachler und **F. V. Spitzer**, Ueber *Hydrocamphen*. In ihrer letzten Arbeit über Camphen des Borneols (**79.** 612) haben die Vff. gezeigt, dass der feste Kohlenwasser- $C_{10}H_{16}$, das Camphen, als eigentlicher Kern der Verbindungen der Camphergruppe efasst werden kann. Das Camphen erwies sich als ungesättigte Verbindung, welche n Aufnahme von Sauerstoff, Wasser, Salzsäure, in Camphen, Borneol, resp. dessen rid übergeführt werden konnte. Anschliessend an diese Resultate, versuchten Vff. zu n Additionsprodukt des Camphens mit Wasserstoff, dem Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$ zu ngen. Es wurde ferner gezeigt, dass dem Campher aus Campherdichlorid ein Kohlenerstoff beigemengt ist, der nicht die Eigenschaft besitzt, sich mit Salzsäure zu veren; ferner wurde zugleich die Ansicht ausgesprochen, dass derselbe ein Additionsukt des Camphens mit Wasserstoff, *Hydrocamphen*, $C_{10}H_{18}$ sein könnte. Die Vff. oten durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf die Verbindungen, $C_{10}H_{16}Cl_2$ $C_{10}H_{17}Cl$ zu diesem Körper gelangen zu können. Diesbezügliche Versuche zeigten

jedoch, dass die Chloride durch Natriumamalgam etc. nicht im erwünschten Sinne verän wurden. Aehnlich, wie bei der Gewinnung des Borneols aus Campher, wirkt nur Wasserstoff, wenn er aus dem Moleküle der als Ausgangspunkt dienenden Campher bindung abgespalten wird. Es gelang Vf. auf folgende Weise die gewünschte Verbind darzustellen: Wird Borneolchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, in einer Benzollösung mit Natrium behan so liefert es zur Hälfte durch Abspaltung von Salzsäure Camphen, während der an Theil in den Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{18}$ übergeführt wird. Dieses Gemenge sättigt mit Salzsäure und behandelt neuerdings mit Natrium. Die Vff. haben diese Operation z mal wiederholt. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels erstarrte das Reactionsproc Durch Sublimation konnte daraus eine blendend weisse, krystallinische Verbindung is werden, welche schon durch ihre Consistenz und den hohen Schmelzpunkt vom Cam verschieden war. Das Sublimationsproduct wurde zwischen Leinwand und Papier gepr nochmals sublimirt und nach zwanzigstündigem Stehen über Schwefelsäure analysirt. den erhaltenen Zahlen geht hervor, dass der Kohlenwasserstoff wirklich Hydrocamp $C_{10}H_{18}$ ist [**79**. 52.] Es schmilzt bei 140° C. (uncor.) und erstarrt sogleich, wenn Temperatur kaum um einen halben Grad erniedrigt wird. Das Hydrocamphen ist in Ae leicht, weniger in Alkohol und Essigsäure löslich. Besonders auffallend ist seine Flüc keit; es sublimirt selbst bei gewöhnlicher Temperatur in farrenkrautartigen Krystallag gaten. Es ist hart, spröde, in seiner Consistenz mit Stearinsäure vergleichbar, wäh das Camphen eher wachsartig ist. Die Vff. wollen nur noch hinzufügen, dass das Hy camphen sich nicht mehr mit Salzsäure verbindet und selbst gegen starke Oxydationsm sehr widerstandsfähig ist. Wird das reine Campherdichlorid, $C_{10}H_{16}Cl_2$ (Schmelzp. 1 155,5°), in der angeführten Weise abwechselnd mit Natrium und Salzsäure behandelt gelangt man zu demselben Kohlenwasserstoffe. (Ber. Chem. Ges. **13**. 615—16. 12. A Wien, Lieben's Labor.)

J. Kachler, Ueber die von Ballo *aus Campher erhaltene vermeintliche Adipinsä* Vf. hat Ballo's Versuche, (Oxydation des Camphers mittels Chromsäure) wiederholt erhielt nicht Adipinsäure, sondern Campheronsäure, Hydroxycampheronsäure und n näher bestimmbare syrupartige Säuren. (Ber. Chem. Ges. **13**. 487—88. 22. März. W Lieben's Labor.)

A. Lehne, Ueber die *Condensation von Benzhydrol und Naphtalin.* Beide, mit I im Oelbade erhitzt geben einen Kohlenwasserstoff, $C_{23}H_{18}$, welchen Vf. nach Zusamm setzung und Entstehung als *Naphtyldiphenylmethan* ansieht, obgleich die Umwandlung selben in Naphtyldiphenylcarbinol nicht gelungen ist. — Denselben $C_{23}H_{18}$ aus *Napht phenylcarbinol* (durch Reduction von α-Naphtylphenylketon mittels Na-amalgam erhal und Benzol mittels P_2O_5 darzustellen, wurde vergebens versucht: das Benzol wurde n angegriffen, und es entstand wieder α-Naphtylphenylketon. (Ber. Chem. Ges. **13**. 358– 8. März. [26. Febr.] München.)

V. Hemilian, Zur *Synthese des Naphtyldiphenylmethans.* Diesen Kohlenwasser hat Vf. schon vor Lehne (s. o.) dargestellt, wobei er sich als Condensationsmittel Schwefelsäure bediente. (Russ. Chem. Ges. **12**. [2.] 4. — Ber. Chem. Ges. **13**. 678. 12. A [22. März.] Warschau.)

F. Beilstein und **A. Kurbatow**, Ueber *Dinitronaphtalin.* Zur Aufklärung der Stru der beiden isomeren Dinitronaphtaline wurden dieselben durch Salpetersäure oxydirt. Dinitronaphtalin giebt hierbei Nitrophtalsäure, Dinitrobenzoësäure und etwas Pikrinsä β-Dinitronaphtalin: die beiden letzteren und *Dinitrophtalsäure* $C_6H_2(NO_2)_2(CO_2H)_2$ welcher das Aethylderivat, $C_6H_2(NO_2)_2<^{CO_2.C_2H_5}_{CO_2H}$ dargestellt wurde. (Ber. Chem. Ges. 353—54. 8. März. [19. Febr.] Petersburg.)

C. Gräbe und **W. Knecht**, Ueber *Phenylnaphtylcarbazol.* (Lieb. Ann. **202**. 1– C.-Bl. 1880. 53.)

Watson Smith und **G. W. Davies**, Ueber das *Pyren.* Das Rohmaterial, welches Vff. von Schuchardt geliefert erhielten, bestand aus einer dunkelbraunen krystallinis Masse. Diese wurde durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther gereinigt. Die Kryst waren hellgelb und schmolzen bei 149°; sie sind monoklin; Formel $C_{16}H_{10}$, Dampfdi gef. 6,912 (ber. 6,999) nach V. Meyer Methode im Bleibade bestimmt. (Chem. News. 170. 9. [1.*] April. London. Chem. Soc.)

A. Breuer und **Th. Zincke**, Ueber *Derivate des Chinons aus dem Kohlenwasserst* $C_{16}H_{12}$. *Polymere des Chinons.* III. Mitthl. (Forts. **79**. 35.) Die Reaction des Chinons $C_{16}H$ gegen verschiedene Amine verläuft ebenso wie gegen Ammoniak, d. h. ein H-atom durch HO ersetzt und an Stelle von einem Chinonsauerstoff tritt der Rest NR'. Es wu die Derivate des Methyl-, Aethylamins, Anilins, Toluidins, Naphtylamins dargestellt. auf folgen Mittheilungen über das Verhalten der Derivate zu reducirenden Agentien, und HCl, Schwefelammonium, schweflige Säure. Durch letztere wurde in mehreren Fä ein Körper erhalten, welcher als ein Aether oder als Anhydrid des Oxyhydrochir

$H_3(OH)<^{OH}_{O}$ erscheint. — Hieran schliesst Vf. Mittheilungen über das Chinon. (Ber.
$H_3(OH)<^{O}_{OH}$ Chem. Ges. **13**. 631—35. 12. April. [20. März.] Marburg.)

C. **Gräbe**, Ueber *Alizarinblau*. Darstellung, Eigenschaften, Salze, Aether, Amid, ırachinolin, Chinon, Constitution. (Lieb. Ann. **201**. 333—354. C.-Bl. 1878. 360 und 1879. 613.)

F. R. **Japp**, Ueber die *Einwirkung zinkorganischer Verbindungen auf Chinone*. 2. Mitung. In einer vorläufigen Mittheilung (**79**. 524) hat Vf. eine Verbindung von der nel $C_{16}H_{14}O_2$, C_2H_6O beschrieben, aber dabei bemerkt, dass die Isolirung der Substanz $H_{14}O_2$ noch nicht gelungen sei. In weiterer Verfolgung der Untersuchung ist dies er-ıt worden. Der Alkohol wurde durch Schwefelsäure absorbirt, welche man mehrere ate lang mit der Verbindung in einem N-förmigen Rohre einschloss. Die Analyse er-$C_{16}H_{14}O_2$; Schmelzpunkt 80°. Zu den Reactionen diente die Verbindung $C_{16}H_{14}O_2$,C_2H_6O. ch Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung wurden orangerothe Nadeln *Phenanthranchinon* erhalten; bei Destillation mit Zinkstaub und Behandlung des Pro-es mit Pikrinsäure entstand eine Doppelverbindung von Phenanthran und Pikrinsäure ıngen orangen Nadeln, Schmelzpunkt 145°, aus welcher Phenanthran erhalten wurde. ch Behandlung der Verbindung $C_{16}H_{14}O_2$, C_2H_6O mit kaustischen Alkalien wird sie ge-und giebt ein in Wasser lösliches, in seideglänzenden Nadeln krystallisirendes Kalium-Aus dieser Lösung schlägt CO_2 den Körper $C_{16}H_{14}O_2$ nieder, welcher sich demnach ein Phenol verhält. Der Vf. erörtert sodann die Frage der Constitution der Chinone gelangt auf Grund der Einwirkung des Zinkäthyls und anderer Betrachtungen zu dem usse, dass Graebe's Ansicht über die Constitution der Chinone die richtige sei, und das Phenanthranchinon die Structur eines Peroxydes $\begin{matrix} C_6H_4-C-O \\ | \quad\;\; \| \;\; | \\ C_6H_4-C-O \end{matrix}$ habe. (Chem. s. **41**. 170. 9. [1.*] April. London. Chem. Soc.)

Robert Bourcart, Ueber *Einwirkung von Ammoniak auf Aetherchinonsulfosäure*. In-Vf. das was Perger (**79**. 660) hierüber gesagt, bestätigt, beschreibt er das reine *doanthrachinon*. Es ist wenig löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in schönen en Nadeln, löslich in Benzol, unlöslich in Wasser, Aether, Ammon und Alkalien, ilzt bei 301—302°, sublimirt in schönen rothen Nadeln, giebt mit HCl ein hellgrünes kalter Schwefelsäure ein dunkelgrünes Salz, ein weisses Platindoppelchlorid, mit N_2O_3 lkohol eine bei 240° schmelzende Diazoverbindung und mit HJ und P ebenso wie mit staub einen N-haltigen Körper, welcher nicht mehr den Anthrachinon- sondern den ıracenrest enthält. — Ammoniak mit β-*Anthrachinondisulfosäure* (für Anthrapurpurin) 180° giebt Krystalle von $C_6H_3(SO_3H)=(CO)_2=C_6H_2(NH_2)OH$. (Bull. Par. [N. S.] **33**. -65. Genf.)

D. A. **Mac-Houl**, Ueber einige *Derivate der Anthrachinonsulfosäure*. Anthrachinon-nchlorid $C_{14}H_7O_2.SO_2Cl$; -sulfamid $C_{14}H_7O_2.SO_2NH_2$; -sulfanilid $C_{14}H_7O_2.SO_2.NHC_6H_5$; ethylanilinsulfon $C_{14}H_7O_2.SO_3C_6H_4.N(CH_3)_2$. (Ber. Chem. Ges. **13**. 692—94. 12. April. März.] Berlin.)

Guido Goldschmiedt, Ueber das *Idryl*. 2. Abh. Der Vf. beschreibt in derselben eine e von Derivaten dieses von ihm im Stupp entdeckten Kohlenwasserstoffes, und zwar eine rverbindung der Zusammensetzung $C_{15}H_7Cl_3$, Bromverbindungen, deren Formeln $C_{15}H_7Br_3$ $C_{15}H_8Br_2$ sind. Ferner wurden 2 Wasserstoffadditionsproducte: $C_{15}H_{12}$, welches krystallisirt $C_{15}H_{18}$, welches flüssig ist, dargestellt. Ausserdem wird über eine Disulfosäure des Idryls deren Salze berichtet. Diese liefert bei der Behandlung mit Cyankalium im Wesent-n ein nicht krystallisirendes Cyanür, aus welchem beim Verseifen mit Kalihydrat eine lmonocarbonsäure erhalten wird. (Wien. Anz. 1880. 56. [11.*] März. Wien. Barth's oratorium.)

A. **Ladenburg** und L. **Rügheimer**, *Künstliche Bildung der Tropasäure*. Durch ıction von Chlortropasäure (aus Atropasäure und ClOH mittels Kalilauge und Zink-). (Ber. Chem. Ges. **13**. 373—79. 8. März. [28. Febr.] Kiel.)

A. **Ladenburg** und G. **Meyer**, Ueber *das Daturin*. Auf Grund ihrer Versuche ben Vf. behaupten zu dürfen, dass *Daturin, Hyoscyamin, und Duboisin* identisch sind. Chem. Ges. **13**. 380—81. 8. März. [28. Febr.] Kiel.)

Ernst Schmidt, Zur Kenntniss des *Daturins*. Die in Aussicht gestellten Mittheilungen nburg's über die Beziehungen des Hyoscyamins zum Daturin (207) veranlassen den die Resultate seiner vergleichenden Untersuchung von *Daturin und Atropin* mit-ilen, nach denen sich keine Verschiedenheit beider Alkaloide ergiebt. (Ber. Chem. **13**. 370—73. 8. März. [26. Febr.] Halle.)

A. **Ladenburg**, *Beziehungen zwischen Hyoscyamin und Atropin* und Verwandlung des Alkaloids in das andere. Vf. zeigt die Identität der Spaltungsproducte des Hyos-ins: Hyoscinsäure und Hyoscin, mit denen des isomeren Atropins: Tropasäure und

Tropin. Dies wurde nicht nur durch Vergleichung, sondern auch durch folgende Reacti dargethan: 1. Tropin aus Atropin und Hyoscinsäure aus Daturin mit verdünnter Salzs auf dem Wasserbade behandelt; 2. Hyoscin aus Hyoscyamin und Tropasäure aus Atr ebenso behandelt; 3. Hyoscin aus Hyoscyamin und Hyoscinsäure aus Hyoscyamin eb behandelt. Die entstandenen Alkaloide wurden je durch Kaliumcarbonat gefällt, der Nie schlag durch Chloroform aufgenommen und dieses verdunstet. Der Rückstand wurd verdünnter Salzsäure gelöst und mit Goldchlorid gefällt. Die entstehenden öligen S erstarrten bald u. wurden aus Wasser umkrystallisirt. In allen 3 Fällen war Atropin entstanden, was sowohl durch das charakteristische Aussehen, als an dem Schmelzpu erkannt wurde. Hierdurch ist die Verwandlung von Hyoscyamin in Atropin ausgef und jeder Zweifel über die Identität ihrer Spaltungsprodukte beseitigt. In welcher W die Isomerie beider Alkaloide aufzufassen ist, wird durch diese Versuche noch nicht gültig entschieden, vielleicht sind dieselben nur als physikalisch isomer anzusehen. Je falls erscheint auch eine Umwandlung von Atropin in Hyoscyamin als durchaus mög und Vf. ist mit dahin zielenden Versuchen beschäftigt. (Die Identität von Atropin Daturin (E. Schmidt, s. o.) hält Vf. für noch nicht erwiesen. (Ber. Chem. Ges. **13.** 607 12. April. [13. März.] Kiel.)

Zd. H. Skraup, Ueber das *Hämocinchonidin.* (Wien. Sitzungsber. **80.** 2. Abthe 217—27. C.-Bl. 1879. 615.)

Zd. H. Skraup, Ueber das *Chinin.* (Wien. Sitzungsb. **80.** 2. Abth. 228—41. C 1879. 615.)

Carlo Pavesi, Krystallisirtes *borsaures Chinoidin* wird erhalten, wenn man 2 T Chinoidin mit 4 Thln. Borsäure in heissem Wasser löst, mit Thierkohle entfärbt, das *trat etwas concentrirt* und erkalten lässt. (La Farmacia 1879. Nr. 26.)

Julius Jobst, *Krystallisirtes borsaures Chinoidin* wurde nach Pavesi's Vorschrift gestellt. (Ber. Chem. Ges. **13.** 750—51. 12. April.)

O. Hesse, Ueber das *Morphinchlorhydrat.* Bekanntlich löst sich das salzs. Mor schwerer in Alkohol als in Wasser; die Löslichkeit in Alkohol nimmt mehr und meh je stärker der Alkohol wird. Doch kann diese Löslichkeit durch Erwärmung der Flü keit wesentlich gesteigert werden. Nimmt man auf 1 Thl. Morphinsalz 20 Thle. Alk und erwärmt dieses Gemisch, so erfolgt fast augenblicklich die Auflösung des Salzes, ebenso rasch tritt eine zweite Erscheinung ein: die Abscheidung einer schweren Krys masse. Lässt man die betreffende Lösung erkalten, so scheiden sich aus derselben fänglich noch weitere Mengen dieser Krystallart ab, bis endlich die ganze Lösung zu dichten Masse feiner Krystallnadeln erstarrt. Wird von neuem erwärmt, so lösen sich letzteren Krystalle, die leicht als salzsaures Morphin wieder erkannt werden können, während die schweren körnigen Krystalle in der Hauptsache ungelöst zurückbleiben. gleiche Substanz erhält man, wenn man anstatt des gewöhnlichen Alkohols Holzgeis Lösungsmittel anwendet. Bei Einhaltung des angedeuteten Mengenverhältnisses zwis Salz und Lösungsmittel wird fast augenblicklich, auch ohne Erwärmen der Masse, klare Lösung erhalten, aus welcher sich aber schon nach wenigen Minuten körnige stalle abscheiden. Ihre Menge nimmt im Laufe einiger Stunden sehr stark zu. Erw man aber die frisch bereitete Lösung, so bilden sich diese Krystalle sofort fast ganzen Menge nach; nur ein kleiner Theil davon scheidet sich erst später beim Erka der Lösung ab. Da sich aber keine Nadeln beim Erkalten dieser Lösung abscheiden, bei Anwendung von Aethylalkohol, so ist in diesem Falle die Reingewinnung der lichen schweren Krystalle ausserordentlich leicht. Man hat nämlich nur nöthig, nach 12 Stunden die ausgeschiedenen Krystalle zu sammeln und mit etwas Methylalkohol zuwaschen. Die fragliche lufttrockene Verbindung giebt, im Exsiccator getrocknet, einen minimalen Verlust und ändert dann ihr Gewicht bei 120° nicht mehr; sie ist wasserfrei und hat die Formel $C_{17}H_{19}NO_3,HCl$. Die fragliche Verbindung löst sich schwer in heissem Alkohol und Holzgeist und krystallisirt daraus beim Erkalten. bildet dann bei gestörter Krystallisation ein glänzendes Krystallpulver, das anschein aus Würfeln besteht, in der Ruhe dagegen, namentlich wenn sie sich recht langsam scheiden kann, kurze vierseitige, dem rhombischen Krystallsysteme angehörige Prism die in der Regel auf der einen Seite von einem Doma begrenzt sind, auf der and Seite von einer rechtwinkelig zur Hauptaxe des Krystalles gestellten Fläche. Ein T dieser Verbindung löst sich bei 15° C. in 51 Thln. Methylalkohol. Wird diese Substan wenig heissem Wasser gelöst, so krystallisirt beim Erkalten der Lösung das gewöhnl Morphinchlorhydrat. Die Verbindung ist also nichts anderes als wasserfreies Morp chlorhydrat. Es bildet sich dasselbe stets unter den angegebenen Bedingungen, mag das Morphinsalz aus losen Krystallen bestehen, oder, wie es gegenwärtig deutsche englische Fabrikanten in den Handel bringen, in würfelförmigen Stücken. (Lieb. A **202.** 1. Hft. 151—52.)

Ch. Tanret, Ueber die *Alkaloide der Granatwurzelrinde.* In seiner letzten Note (372) theilte Vf. mit, dass in dieser Rinde vier flüchtige Alkaloide vorkommen, von de

i flüssig und eins fest ist. Die Eigenschaften des letzteren sind bereits beschrieben; vorliegende Note soll die Mittheilungen über die drei ersten vervollständigen. Um die nnung zu bewirken, wird das Gemenge der Alkalien (als Salze) gelöst und mit überlüssigem Natrondicarbonat und Chloroform geschüttelt. Aus letzterem erhält man dann ch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure eine Lösung der Sulfate des *Methylpelleins* und des *Pseudopelletierins*. Man setzt hierauf zur ersten Flüssigkeit Kalilauge u. derholt die Behandlung mit Chloroform und Säure, wodurch man die Sulfate des *Pelleins* und des *Isopelletierins* erhält.

Methylpelletierin, $C_{18}H_{17}NO_2$. Zur Isolirung desselben wurde nach der Methode der tionirten Sättigung verfahren. Das Gemenge des durch Behandlung mit Natriumdibonat abgeschiedenen Sulfates wird durch ein Alkali unvollkommen zersetzt, mit Chloron geschüttelt und letzteres mit Schwefelsäure versetzt. Auf diese Weise concentrirt das Methylpelletierinsulfat in den zuerst abgeschiedenen Fractionen und wird nach rmaliger Wiederholung rein erhalten. Zur Abscheidung des freien Alkaloids zersetzt das Salz mit kaustischem Kali, entwässert über Pottasche und destillirt. Das Chlorrat dreht $[\alpha]_D = +22^0$. Das Alkaloid ist flüssig, löst sich bei 12° in der 25fachen ge Wasser, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, siedet bei 215°. Die ze sind äusserst hygroskopisch.

Pseudopelletierin, $C_{18}H_{15}NO_2$. Dasselbe ist krystallinisch. Zu seiner Isolirung contrirt man die vom Methylpelletierin abgeschiedene Flüssigkeit, behandelt sie mit kaushem Kali und schüttelt mit Aether. Durch Abdampfung des letzteren erhält man Kryle, welche man durch mehrmaliges Umkrystallisiren reinigt.

Pelletierin, $C_{16}H_{15}NO_2$. Man dampft die nach Einwirkung von Alkali erhaltene Lösung Sulfate über Schwefelsäure ab und setzt die trockene Masse auf doppeltem Filtririer der Einwirkung der Luft aus. Sie zerfliesst zum Theil und hinterlässt Krystalle Pelletierinsulfat. (Das zerflossene Salz ist Isopelletierinsulfat.) Zur Darstellung der en Base verfährt man wie beim Methylpelletierin angegeben, destillirt aber bei niedrigem ick, da es sich beim Sieden bei gewöhnlichem Druck rasch verändert. Das Pelletierin flüssig, farblos, absorbirt rasch Sauerstoff unter Verharzung; spec. Gew. 0,988 bei 0°, sich bei gewönlicher Temperatur in seinem 20 fachen Gewicht Wasser, und löst von terem sein eigenes Gewicht; in Aether, Alkohol und Chloroform ist es in allen Vernissen löslich; Siedep. bei gewöhnlichem Druck 195°, bei 100 mm 125°. Das Sulfat nt $[\alpha]_D = -30^0$; bei 100° verliert die freie Base ihr Rotationsvermögen.

Isopelletierin, $C_{18}H_{15}NO_2$ wird wie oben angegeben isolirt, flüssig, inactiv; Siedepunkt c. Gew. nnd Löslichkeit wie beim Pelletierin. (C. r. **90**. 695—98. [22.* März.] Paris.)

Bleunard, *Spaltungsproducte der Eiweisskörper*. Vor einiger Zeit hat Vf. mitgetheilt, s die organische Substanz des Hirschhornes mit Barythydrat eine analoge Zersetzung idet wie das Eiweiss, indem es Ammoniak, Kohlensäure, Oxalsäure und ein Amidoenge von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}N_2O_4$ giebt, wo n kleiner ist als bei dem des umins, was das Vorhandensein von kohlenstoffärmeren Glykoproteïnen in dem Gemenge eigt. In der That haben spätere Versuche gezeigt, dass der grösste Theil des Gemenges einem Glykoproteïn, $C_6H_{12}N_2O_4$ besteht. Die kohlenstoffärmste Verbindung Schützenbergers aus dem Eiweiss hatte die Formel $C_7H_{14}N_2O_4$. Es war nun interessant, mit diesen ht zu erhaltenden Producte eine von Schützenberger angegebene Reaction zu prüfen. weiss aus seinen Untersuchungen über die Glykoproteïne mit C_8 und C_9, dass diese Br unter Bildung von HBr in eine Verbindung oder ein Gemenge $C_nH_{2n}N_2O_5$ übergehen:

$$C_nH_{2n}N_2O_4 + H_2O + Br_2 = 2HBr + C_nH_{2n}N_2O_5$$
$$C_nH_{2n}N_2O_5 = C_aH_{2a} +, NO_2 + C_bH_{2b-1}NO_3$$

$a + b = n$.

5 g des Glykoproteïns $C_6H_{12}N_2O_4$ wurden in Wasser gelöst und mit Bromwasser bis aufhörenden Entfärbung versetzt. Der gebildete HBr wurde bestimmt, wodurch man statirte, dass alles engewendete Brom in HBr übergegangen war, und dass 5 g Glykoeïn 4,4 g Br gebraucht hatten. Die Reaction

$$C_6H_{12}N_2O_4 + H_2O + Br_2 = 2HBr + C_6H_{12}N_2O_5$$

angt 4,54 Brom.

Das Product der Reaction, vom HBr befreit u. zur Trockene eingedampft, gab bei der lyse $C_6H_{12}N_2O_5$. Dasselbe Product, in Wasser gelöst und sich selbst überlassen, gab Gemenge von Glykokoll und einer syrupartigen Flüssigkeit. Es ist also ein Gemenge Glykokoll $C_2H_5NO_2$ und einer Amidoverbindung $C_4H_7NO_3$. Diese Resultate stimmen in allen Punkten mit den von Schützenberger erhaltenen überein. Nach der Oxyon durch Brom gelingt die Trennung der Homologen des Leucins leicht, und diese ction kann dazu dienen, die wahre Constitution der Glykoproteïne zu bestimmen. Ein per wie $C_8H_{12}N_2O_4$ kann als eine moleculare Verbindung von $C_3H_7NO_2$ mit $C_3H_5NO_2$ von $C_2H_5NO_2$ mit $C_4H_7NO_2$ angesehen werden. Der obige Versuch spricht für letz-

teres. Das *Leucein* $C_4H_7NO_2$ geht durch Oxydation in $C_4H_7NO_3$ über. (C. r. **90.** 612
[15.*] März. Paris.)

A. Millot, *Synthese der Ulminkörper.* Leitet man in angesäuertes Wasser
elektrischen Strom und nimmt als negative Elektrode ein Platinblech, als positive ab
Stück Retortenkohle, so wird letztere desaggregirt und fällt als Staub auf den Bode
Gefässes. In alkalischer Lösung tritt ebenfalls eine Desaggregation ein, ausserdem
löst sich ein beträchtlicher Theil der Kohle unter Braunfärbung der Flüssigkeit.
wendete eine 5 procentige Ammoniaklösung von 22° C. an und benutzte zur Erzeugun
Stromes eine thermoelektrische Säule ungefähr in der Stärke von 2 Bunsen'schen
menten. Die schwarze Lösung, welche resultirt, wird durch Säuren gefällt und ma
hält eine Substanz, welche grosse Aehnlichkeit mit der „*glucose azoté*" von Thénar
sitzt. Der Niederschlag ist in Wasser vollkommen löslich, wenn die Säure entfernt i
warmem Wasser löslicher als in heissem, in Alkohol unlöslich. Durch Austrocknen
er theilweise unlöslich in reinem Wasser, bleibt aber vollkommen löslich in ammor
lischem. Nach dem Trocknen bei 150° tritt völlige Unlöslichkeit ein. Abweichend vo
meisten stickstoffhaltigen organischen Substanzen giebt der Körper beim Kochen mit
centrirter Kalilauge kein Ammoniak. In der Kalischmelze bildet sich Cyankalium.
radeso verhält sich die glucose azoté. Die Analyse ergab 54,75 C, 4,00 H, 12,40 N
28,85 O. — Mit Kalilauge (statt Ammoniak) erhält man eine analoge, aber sticksto
Verbindung. (C. r. **90.** 611—12. [15.*] März.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

R. W. Atkinson, Vorläufige Mittheilung über die *Wirkung des neuen diastati
Fermentes, Eurotin, auf Stärke.* Korschelt beschreibt in seiner Abhandlung über
das alkoholische Getränk der Japanesen (**78.** 775) den Process der Bereitung dess
und erwähnte dabei eines löslichen Fermentes, welches er Eurotin nennt, und das die E
schaft besitzt, Stärke zu lösen und in Invertzucker umzuwandeln; die gährungserreg
Masse heisst *Koji* und wird folgendermaassen bereitet: Reis wird eingeweicht, mit D
gekocht, bis die Stärke gelatinirt ist, dann mit den Sporen des Pilzes Eurotium oryza
streut und auf eine Temperatur von 25° gebracht. In drei Tagen ist die Masse mi
seideartigen Filamenten des Myceliums durchsetzt und heisst Koji, welcher statt Malz
Mit Wasser extrahirt giebt die Masse eine Lösung, welche die Fehling'sche Flüss
reducirt. Digerirt man sie mit Wasser etwa 10 Minuten lang, so enthält die Lösung
10—14 p. c. Glykose. Alkohol löst ebenfalls Zucker daraus, so dass wahrscheinlich
vor der Behandlung mit Wasser Zucker vorhanden ist. Korschelt hat gezeigt, dass da
bereitete Koji-Extract ähnliche Eigenschaften wie Malz-Extract besitzt, indem es gelat
Stärke in eine klare Lösung von Zucker verwandelt; auch fand er, dass 45—50
günstigste Temperatur ist. Der Vf. hat diesen Process genauer studirt und ist zu
Resultate gekommen, dass sich hierbei die Stärke in Glykose und Dextrin, anstatt in
tose und Dextrin, spaltet. Korschelt glaubt zwar, dass Maltose entsteht, giebt aber v
Zucker- noch Polarisationsbestimmungen. Vf. theilt Analysen der Maische von ver
denen Tagen mit. Es wurde bei gewöhnlicher Temperatur eine Mischung von Koji
dämpftem Reis und Wasser bereitet. Am 5. bis 7. Tage wurde die Maische durch
gesenkte mit heissem Wasser gefüllte Röhren erwärmt. Die Analysen ergaben:

	Alkohol	Dextrose	Dextrin	Stärke und Cellulose	Rotationsvermögen	Spec. (der Mai
1. Tag	—	—	—	38,20	—	—
3. „	—	7,35	5,12	26,50	124°	1,1
5. „	—	12,25	5,69	21,49	106°	1,1
7. „	5,2	5,4	7,00	15,64	135°	1,0
10. „	8,61	0,99	2,81	15,67	101°	1,0
14. „	9,20	0,50	2,57	16,15	116°	1,0
17. „	5,80	2,06	3,89	19,25	160°	1,0
19. „	9,44	1,16	2,74	13,26	132°	1,0
24. „	12,41	0,27	0,47	10,22	48°	0,9
28. „	13,23	0,00	0,41	8,69	36°	0,9

Hierzu muss bemerkt werden, dass zwischen dem 14. und 17. Tage zwei neue Z
von gedämpftem Reis und Wasser erfolgten, ferner am 18. Tage ein weiterer Zusat
gedämpftem Reis, Ferment u. Wasser bewirkt wurde. Die filtrite Flüssigkeit, *Sake*, en
11,14 p. c. Alkohol, 1,99 Glycerin, 0,13 nicht flüchtige, 0,02 flücht. Säuren, 86,72 Wasser

n des Fermentes sind ein wenig kleiner, als die der Bierhefe. Ein krystallisirter
er konnte nicht abgeschieden werden. Versuche mit einem kalten Gemische von Koji-
act mit gelatinirter Stärke ergaben ein geringeres Rotationsvermögen, als das aus dem
lte an Dextrose und Dextrin berechnete. Eine genauere Untersuchung behält sich
vor. (Chem. News. **41**. 169. 9. [1.*] April. London. Chem. Soc.)

C. T. Kingzett, Zur *Geschichte der Fäulniss*. (Journ. Chem. Soc. **37**. 15—22. C.-Bl.
. 54.)

Watson Smith, *Analyse der Aschen zweier Eucalyptusarten*. E. rostrata und E. glo-
s (rother und blauer Gummibaum). Spec. Gewicht des Holzes von E. rostr. 0,812,
E. globulus 0,752. Asche 2,25, resp. 2,01 p. c. K_2O und Na_2O 12,9, resp. 25 p. c.
43,8, resp. 35,08 p. c.; wenig Eisen, Thonerde etc. (Chem. News **41**. 170. 9. [7.*]
l. London, Chem. Soc.)

A. H. Church, Ueber *Pflanzenalbinismus*. (Journ. Chem. Soc. **37**. 1—6. C.-Bl. 1879.
267.)

A. Millot, Ueber das *Zurückgehen der Superphosphate*. (Bull. Par. [N. S.] **33**. 98 bis
Februar.)

Albert Colson, Ueber das *Zurückgehen der Superphosphate*. (Bull. Par. [N. S.] **33**.
-54. Febr. Paris.)

Carl Ferd. Meyer, Beitrag zur Kenntniss und Bestimmung der *zurückgegangenen
phorsäure*. (Z. f. anal. Chem. **19**. 145—150. Anfang April. [Dec.] Kiel.)

Ueber das Hypochlorin und die Bedingungen seiner Entstehung in der Pflanze,

von

PRINGSHEIM.

In einer früheren Mittheilung (S. 9 u. 27) hat Vf. auf die Existenz eines
pers in den grünen Pflanzenzellen hingewiesen, welchem er wegen seiner
n Beziehungen zum Chlorophyll den Namen „Hypochlorin" gegeben hat.
lässt hier einige ausführlichere Angaben über sein Auftreten und seine
rochemischen Charaktere folgen und schliesst hieran einige weitere Be-
rungen über die Beschaffenheit der Chlorophyllkörper.

Soweit sie das Hypochlorin betreffen, beziehen sich diese Angaben we-
lich auf das Verhalten dieses Körpers in höherer Temperatur und auf
Bedingungen seiner Entstehung in der Keimpflanze. Für die Chlorophyll-
er sollen sie gleichzeitig über eine bemerkenswerthe Structur derselben
kunft geben, welche bisher die Beachtung der Anatomen noch nicht ge-
en hat, und die weite Verbreitung auch des fetten Oeles in ihnen
hun.

I. *Structur und Zusammensetzung der Chlorophyllkörper.* —
der unmittelbaren Beobachtung der frischen Pflanze lässt sich das Hy-
lorin in den scheinbar homogenen Chlorophyllkörpern nicht unterscheiden,
nur in seltneren Fällen gelingt es, Spuren seiner Anwesenheit schon
r normalen Verhältnissen in ihnen aufzufinden. Dagegen verräth sich
Existenz sogleich bei Behandlung der grünen Zellen mit Salzsäure.

Unter der Einwirkung dieser Säure entstehen, wie Vf. bereits in seiner
n Mittheilung kurz angeführt hat, nach einigen Stunden in den Chloro-
lkörpern, vornehmlich an ihrer Peripherie, auch zwischen benachbarten
rophyllkörpern, dunkle, tief röthlichbraune oder rostfarbige, unregelmässig
enzte Ausscheidungen.

Es sind nicht genau sphärische Tropfen, sondern mehr halbflüssige
sen von unregelmässiger Form mit theils sphärischen, theils ebenen Be-
zungsflächen, welche bald kantige oder spitzige Fortsätze verschieben u.
undeutlich krystallinischen Schuppen oder Nestern werden. Aus diesen

schiessen nach kürzerer oder längerer Zeit lange, spitzige, gerade oder gekrümmte Nadeln und äusserst dünne gewundene Fäden, oder auch kürzere dickere Stäbchen hervor.

Diese höchst auffallenden Vorgänge, welche ohne Ausnahme bei allen eigentlichen Chlorophyllkörpern der Pflanzen nach Behandlung mit Salzsäure eintreten, bilden eine charakteristische und unfehlbare Reaction auf Hypochlorin. Sie weisen ohne weitere Untersuchung, schon unmittelbar durch ihre äussere Erscheinung, das Vorhandensein eines bisher unbeachteten Körpers in den Chlorophyllkörpern der Pflanzen nach. Allein die Umstände, unter denen sie eintreten, bieten für die richtige Auffassung des hier zu Tage tretenden Verhältnisses mancherlei Schwierigkeiten dar und verlangen deshalb eine eingehendere Prüfung und Untersuchung.

Schon die unmittelbare Beobachtung lässt, wie gesagt, darüber keinen Zweifel, dass die Substanz, welche später ausserhalb der Chlorophyllkörper — vielleicht durch den Vorgang ihrer Entstehung modificirt — zu den krystallinischen Nadeln sich gestaltet, vorher in ihrer Grundsubstanz vorhanden gewesen ist. Es sind offenbar Tropfen ölartiger Consistenz, welche sich zuerst aus der Grundsubstanz ausscheiden, nach und nach zu grösseren Massen anwachsen oder zusammenfliessen und die Grundlage der späteren Nadeln und Fäden bilden.

Eine deutliche Structur dieser Nadeln und Fäden ist nicht nachweisbar und man kann, besonders wenn die Gebilde dicker und kürzer sind, oft in Zweifel sein, ob sie eine organische Structur oder ein krystallinisches Gefüge besitzen.

Unter allen bekannten histologischen Bildungen erinnern sie, namentlich wieder die dickeren und gewundenen, noch am meisten an die Stäbchenformen mancher sogen. Wachsüberzüge der Blätter, die bekanntlich aus verschiedenen Gemengen sauerstoffarmer Substanzen bestehen. Und da sie nach Vorkommen- und Löslichkeits-Verhältnissen offenbar organische Bildungen sind, die einer jeden Wachsstäbchen verwandten Gruppe näherer Bestandtheile der Pflanzen anzugehören scheinen, auch sichtlich aus einer gemeinsamen ölartigen Muttersubstanz hervorgehen, so liegt die Vermuthung nahe, dass sie aus einem Gemenge von Harz und ätherischem Oele, wie solches in Pflanzengeweben nicht selten ist, bestehen mögen.

Consistenz, Begrenzung, Löslichkeit und schwere Beweglichkeit der sich ausscheidenden Tropfen zeigen mehr Aehnlichkeit mit ätherischem als mit fettem Oele. Durch den Mangel der reinen Tropfenform und noch mehr durch die direct wahrnehmbaren Gestaltungsvorgänge der Oberfläche zu mannigfachen Bildungen von undeutlich krystallinischem Gefüge machen diese schwerflüssigen Ausscheidungen schon an sich den Eindruck eines Gemenges von fester und flüssiger Substanz, oder vielmehr einer Art Mutterlauge einer sich ausscheidenden festen Verbindung, und lassen gleichfalls die Vorstellung eines sich verharzenden ätherischen Oeles aufkommen.

Diesem mikroskopischen Charakter entspricht dann auch das Verhalten zu allen bekannten Lösungsmitteln von Harzen und Oelen. Alle Formen, unter denen diese Ausscheidungen auftreten, die unregelmässig begrenzten Tropfen, die krystallinischen Schuppen, die Nadeln und Fäden etc. sind unlöslich in Wasser, in Salzlösungen, in verdünnten mineralischen und organischen Säuren, lösen sich dagegen leicht und vollständig in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und ätherischen Oelen auf, und ebenso, wenn auch häufig erst nach längerer Zeit und bald leichter, bald schwerer in absolutem und selbst in mässig verdünntem Alkohol.

Die Bestandtheile, aus welchen dieses Hypochlorin-Gemenge besteht, sind, abgesehen vom Farbstoffe, den sie enthalten, in der Grundsubstanz der Chlorophyllkörper bisher nicht unterschieden worden. Namentlich ist von einem Körper mit den Eigenschaften des Hypochlorins und seinen eigenthümlichen Formen bisher nichts bekannt. Es könnte aber die tiefe Färbung der Tropfen und Nadeln bei manchem den Verdacht entstehen lassen — wie Vf. dies bei der Demonstration dieser Bildungen erfahren hat — dass die ausgeschiedenen Tropfen in ihrer ganzen Masse nur aus dem Chlorophyllfarbstoffe bestehen, der, durch die Salzsäure von der Grundsubstanz abgeschieden, in Form von Nadeln und Fäden fest wird oder auskrystallisirt.

Allein dies ist nicht der Fall. Dass die Farbe der Ausscheidungen vom Chlorophyllfarbstoffe herrührt, ist zwar unzweifelhaft richtig, allein dieser Farbstoff bildet für sich keine Flüssigkeit, und da er auch in verdünnter Salzsäure — selbst in concentrirter — nicht löslich ist, wie dies die unmittelbare Beobachtung zeigt, wenn man die Chlorophyllkörper in der ungeöffneten Zelle mit Salzsäure behandelt, so muss in den Ausscheidungen nothwendig noch ein besonderes Menstrum vorhanden sein, welches als Träger des Farbstoffes dient, der die Tropfen und Nadeln tingirt. Dies wird dann auch direct sichtbar, denn die Nadeln, Fäden und Stäbchen entfärben sich häufig, wenn sie älter geworden sind und längere Zeit dem Lichte ausgesetzt waren, völlig unter Beibehaltung ihrer Form, und in manchen Fällen sind die erstarrenden Bildungen schon beim Entstehen farblos. Es rührt daher ihre Farbe nur von einer Verunreinigung durch mitgerissenen Farbstoff her.

Die sich durch Salzsäure ausscheidenden Tropfen bestehen daher aus einer ölartigen Flüssigkeit, welche durch gelösten Chlorophyllfarbstoff tingirt ist und entweder selbst krystallisationsfähig ist oder noch einen auskrystallisirbaren Stoff das „Hypochlorin“ enthält, und Vf. versteht daher, wie man aus dieser Darstellung sieht, unter Hypochlorin nicht das ganze Gemenge, aus welchem die durch Salzsäure aus den Chlorophyllkörpern abscheidbaren Massen bestehen, zu welchem ja auch der tingirende Farbstoff gehört, sondern nur den in diesem Gemenge vorhandenen, später undeutlich krystallinisch erstarrenden Körper, oder, was dasselbe ist, die ursprünglich vorhandene Grundlage dieses auskrystallisirbaren Körpers im Chlorophyllkorne. Denn es kann ja immerhin fraglich erscheinen, ob der Körper, welcher später ausserhalb der Chlorophyllkörper krystallinisches Gefüge annimmt, schon mit ganz denselben Eigenschaften in der Grundsubstanz vorhanden ist, oder bei seinem Austritte noch eine Aenderung erfährt, welche seine Erstarrung und Krystallisation bedingt.

Man kann aber ferner die Hypochlorin-Reaction — d. h. die Bildung der dunkeln Ausscheidungen aus den Chlorophyllkörpern — auch nicht etwa als eine specifische Wirkung der Salzsäure ansehen, denn sie erfolgt auch mit anderen Mitteln. Pikrinsalpetersäure z. B. in verschiedener Verdünnung leistet in den meisten Fällen genau dasselbe wie Salzsäure, giebt aber nicht so reine Bilder, da sie die Grundsubstanz der Chlorophyllkörper stärker angreift, wodurch die Formen dann mehr verwischt werden.

Auch in alten Präparaten grüner Gewebe, die Monate oder Jahre lang in Glycerin oder Chlorcalcium aufbewahrt lagen, findet man hin und wieder die dunklen, unbestimmt begrenzten Hypochlorin-Massen, gleichsam von selbst aus den Chlorophyllkörpern ausgeschieden, vor. Es ist daher schon nach den gegenwärtigen Erfahrungen gewiss, dass die ölartige Substanz, welche einen Bestandtheil jedes Chlorophyllkornes ausmacht, sich durch verschiedene Mittel von demselben trennen lässt. Es scheint fast, dass dies auf rein mechanischem Wege durch Verdrängung und gestörte Adhäsion geschieht.

Eines der einfachsten Trennungsmittel ist die Anwendung feuchter Wärme. Werden grüne Gewebe mit Wasser erwärmt oder mit Wasserdämpfen destillirt, so scheiden sich nämlich gleichfalls Tropfen einer ölartigen Substanz von der Grundsubstanz der Chlorophyllkörper ab. Die Erscheinung ist derjenigen ähnlich, welche Briosi bei Behandlung mit kaltem Wasser an den Chlorophyllkörpern der Musaceen hervorrief. In seiner Abhandlung über den Gegenstand (Botan. Ztg. 1873. 529 u. folg.) nimmt derselbe an — und hierin folgen ihm auch die späteren Beobachter — dass das normale Auftreten von Oel in den Chlorophyllkörpern der Musaceen ein Ausnahmefall sei, gleichsam einen Ersatz für fehlendes Amylum bilde. Allein das Auftreten von Oel ist, wie Vf. hier zeigen will, in den Chlorophyllkörpern der Pflanzen ganz allgemein verbreitet und jedenfalls vom Vorhandensein oder Fehlen der Amylum-Einschlüsse nicht direct abhängig; nur erfolgt, wie es scheint, das Austreten des Oeles aus den Chlorophyllkörpern bei den meisten Pflanzen erst bei Behandlung mit Wasser von höherer Temperatur.

Bei manchen Pflanzen genügt schon eine Erwärmung auf 50° C., bei welcher die etwa vorhandenen Stärkeeinschlüsse noch nicht quellen. Andere Pflanzen bedürfen höherer Temperatur, wobei dann durch Quellung der Stärkeeinschlüsse oder Sprengung des ganzen Chlorophylkornes das Verständniss des Vorganges durch Nebenumstände erschwert werden kann. Ebenso wird die Erscheinung leicht hervorgerufen, wenn die Gewebe 10 bis 15 Minuten und länger den Dämpfen von siedendem Wasser ausgesetzt werden.

In allen Fällen finden sich nach dieser Behandlung, wie bereits angedeutet, an der Peripherie der Chlorophyllkörper einige kleinere oder grössere Oeltropfen, die sichtlich unter der Einwirkung des warmen Wassers oder der heissen Dämpfe aus den Chlorophyllkörpern hervorgetreten sind.

Diese selbst nehmen hierbei die Beschaffenheit von Hohlkörpern an, die je nach Höhe der angewandten Temperatur und Dauer der Einwirkung bei verschiedenen Pflanzen ein verschiedenes Aussehen gewinnen können. Sie stellen entweder schwammförmig-poröse Massen dar, oder bilden hohle Balkennetze oder bestehen endlich — namentlich wo starke Quellung unter Sprengung des ganzen Kornes erfolgt — nur noch aus den zerrissenen Schalenstücken des geborstenen Kornes. Alle diese festen Rückstände werden von der sogenannten protoplasmatischen Grundlage des Chlorophyllkörpers und ihren gequollenen Stärkeeinschlüssen gebildet und sind mehr oder weniger stark von nahezu unverändertem Chlorophyllfarbstoffe grün gefärbt.

Auch die von diesen festen Rückständen durch das warme Wasser oder die heissen Dämpfe getrennten, und aus den Chlorophyllkörpern hervorgetretenen Oeltropfen, die sich stets leicht und vollständig in Alkohol oder Aether auflösen, sind durch mitgerissenen Chlorophyllfarbstoff tingirt, bald heller, bald dunkler; die meisten in verschiedenen Tönen von Grün und Blau; allein die dunkleren erscheinen auch röthlich-braun und machen dann, abgesehen von der geringeren Grösse, den gleichen äusseren Eindruck, wie die ersten durch Salzsäure abgeschiedenen Tropfen des Hypochlorin-Gemenges.

Dennoch glaubt Vf. nicht, dass sie mit diesem völlig identisch sind. Sie unterscheiden sich nicht nur durch ihre geringere, und im Allgemeineren reiner chlorophyll-grüne Färbung, sondern auch durch ihre leichtere Löslichkeit in Alkohol, endlich durch ihre regelmässigere Tropfenform und namentlich durch ihre Beständigkeit in der Wärme, und Vf. hält dafür, wie er hier gleich vorausschicken will, dass diese Oeltropfen ein zweites im Chlorophyllkörper vorhandenes, nicht flüchtiges und nicht krystallisirbares Oel darstellen, welches neben dem flüchtigen und krystallisationsfähigen Hypochlorin in demselben vorhanden ist und gemeinschaftlich mit diesen jene unregelmässigen Massen

bildet, welche nach Einwirkung von Salzsäure aus den Chlorophyllkörpern hervortreten.

Die Gründe für diese Ansicht sind folgende.

Es ist sofort in hohem Grade auffallend, dass die durch Wärme aus den Chlorophyllkörpern extrahirbaren Oeltropfen in ihrer Masse ausnehmend gegen die Massen von ölartiger Substanz zurücktreten, welche durch Salzsäure aus denselben Chlorophyllkörpern abgeschieden werden können. Von jenen grossen, unregelmässig begrenzten, verschiedentlich spitzigen und kantigen Massen, die unter der Einwirkung der Salzsäure hervortreten, ist bei der Einwirkung feuchter Wärme allein nichts zu sehen. Die hier hervortretenden Tropfen sind an Masse geringer, mehr oder weniger genau sphärisch und erstarren nicht, sondern bleiben flüssig. — Sie enthalten nichts oder nur noch Spuren von jener krystallisationsfähigen Substanz, welche an den durch Salzsäure ausgeschiedenen Massen die sonderbaren Gestaltungsvorgänge hervorruft, die früher beschrieben worden sind.

Man kann nun aber ferner nicht annehmen, dass diese Substanz in den festen Rückständen der erwärmten Chlorophyllkörper noch vorhanden ist und nur durch die Wärme nicht abgeschieden wurde, denn in den erwärmten Chlorophyllkörpern kann durch nachträgliche Behandlung mit Salzsäure eine weitere vermehrte oder neue Absonderung von Oel nicht mehr bewirkt werden. Die Salzsäure ruft in dem Verhalten der erwärmten Chlorophyllkörper in Bezug auf das abgeschiedene Oel keine Veränderung mehr hervor, und der grosse Unterschied, der sich hierin in der Wirkung der Salzsäure auf Chlorophyllkörper ausspricht, je nachdem diese vorher erwärmt oder nicht erwärmt worden sind, erscheint um so bemerkenswerther, als ja der Chlorophyllfarbstoff an sich durch die Erwärmung keine wesentliche Veränderung erfährt, namentlich bei kurzer Dauer der Erwärmung und bei niederen Temperaturen. Denn die Modification, welche das Chlorophyll spektroskopisch beim Erwärmen im Wasser erleidet, erscheint chemisch nur unwesentlich; so dass man, wie bekannt, von manchen Seiten sogar empfehlen konnte, um die Chlorophylllösungen haltbarer zu machen, die grünen Gewebe vor der Extraction erst mit Wasser auszukochen.

Die Thatsache steht fest. Die auffallende Reaction, welche die Salzsäure in nicht erwärmten Chlorophyllkörpern hervorruft, bleibt in erwärmten aus; und die Ursache des Ausbleibens kann nicht in einer Veränderung des Farbstoffes gesucht werden.

Da diese Störung der Salzsäure-Reaction auf Hypochlorin durch vorherige Erwärmung der Gewebe über die Eigenschaften dieses Körpers näheren Aufschluss zu geben geeignet ist, so soll sie hier noch durch einige Beispiele besonders erläutert werden.

Werden Cladophora-Fäden in frischem Zustande unmittelbar mit Salzsäure behandelt, so treten in jeder Zelle ohne Ausnahme die bereits mehrfach beschriebenen grösseren Hypochlorin-Massen auf. In lebhaft vegetirenden Fäden mit reichem Zellinhalte ist dieser von den Massen, die das Hypochlorin-Gemenge bildet, wie übersät. Werden die Cladophora-Fäden aber vorher nur 5 bis 15 Minuten in Wasser von 50°C. erwärmt, wobei ihr Zellinhalt in Farbe und Form wesentlich unverändert bleibt und sogar durchsichtiger erscheint, als früher, auch Stärkekörner und Amylumheerde nicht aufquellen, so ist nun bei der gleichen Behandlung mit Salzsäure in ihnen von dem Hypochlorin-Gemenge nichts mehr zu entdecken. Alle jenen zahlreichen grösseren Tropfen, Schuppen etc., welche die Salzsäure in den frischen Fäden hervorruft, fehlen in den erwärmten.

Aehnlich verhalten sich Oedogonien, Mesocarpus- und Spirogya-Fäden, überhaupt Algen mit sogen. formlosem Chlorophyll. Oft genügt hier eine noch kürzere Erwärmung und eine noch niedrigere Temperatur.

Auch bei den gut begrenzten Chlorophyllkörpern der Nitellen u. Charen und mancher höheren Gewächse mit zartem Laube, z. B. bei Elodea, Callitriche etc. genügt noch eine viertel- bis halbstündige Erwärmung der ganzen Pflanzen in Wasser von 50° C. zur völligen Störung der Hypochlorin-Reaction. Andere Pflanzen bedürfen eine längere Dauer der Einwirkung oder höhere Temperatur. Ein kurzes Kochen der Gewebe in Wasser oder die Behandlung der Pflanze mit siedenden Wasserdämpfen führt gleichwohl bei allen zu demselben Resultate.

Nach solcher Behandlung tritt, wie gesagt, die Hypochlorin-Reaction durch Salzsäure in den Geweben nicht mehr ein, oder doch nicht in dem ausgedehnten Maasse, wie in den frischen Geweben.

Namentlich fehlen auch hier jetzt regelmässig alle jene grösseren krystallinischen Schuppen, welche das Hypochlorin-Gemenge unter Einwirkung der Salzsäure in den frischen Pflanzen herorruft. In den auf höhere Temperatur in Wasser erwärmten, oder gekochten, oder der Destillation mit Wasser unterworfenen Geweben finden sich jetzt — auch wenn sie nachher mit Salzsäure behandelt werden — an der Peripherie der Chlorophyllkörper höchstens nur jene wenigen und vereinzelten kleinen Oeltröpfchen, die sich, wie Vf. vorher beschrieben hat, schon durch Wärme allein aus der Grundsubstanz ausscheiden und die ohne weitere Veränderung durch Salzsäure auch bei fortgesetzter Erwärmung in flüssigem Zustande verharren.

(Fortsetzung folgt.)

Inhalt: Ador, E., Isophtalophenon 293. — Atkinson, R. W., Wirkung des neuen diastasischen Fermentes Eurotin, auf Stärke 298. — Baumann, E., und F. Tiemann, Indigweiss- und indoxylschwefels. Kalium 293. — Beilstein, F., und A. Kurbatow, Dinitronaphtalin 294. — Bleunard, Spaltungsproducte der Eiweisskörper 29[illegible]. — Bourcart, R., Einwirkung von Ammoniak auf Aetherchinonsulfosäure 295. — Bredt, J., Constitution der Lactone 292. — Breuer, A., und Th. Zincke, Derivate des Chinons aus d. Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{12}$ 294. — Cassamajor, P., Ausdehnung des Wassers durch d. Wärme 290. — Church, A. H., Pflanzenalbinismus 299. — Colson, A., Zurückgehen der Superphosphate 299. — Deville, H. St.-Cl., und L. Troost, Bestimmung hoher Temperaturen 290. — Fischer, O., Diamidotriphenylmethan 293. — Gabriel, S., und A. Deutsch, Schwefelhaltige Derivate der Diphenylsäure 293. — Goldschmiedt, G., Idryl 295. — Gräbe, C., Alizarinblau 295. — Gräbe, C., und B. von Adlerskron, Carbazolderivate 293. — Gräbe, C., und W. Knecht, Phenylnaphtylcarbazol 294. — Hell, C., und O. Mühlhäuser, Die aus Brombutters. durch Einw. von Silber entstehenden Säuren $C_8H_{14}O_4$ 292. — Hell, C., u. Fr. Urech, Substitutionsgeschwindigkeit des Broms in der Fettreihe 291. — Hemilian, V., Synthese des Naphtyldiphenylmethans 294. — Hesse, O., Morphinchlorhydrat 296. — Hübner, H., und E. Sellmann, Dijodpropylalkohol und Jodallylalkohol 292. — Jopp, F. R., Einwirkung zinkorgan. Verbindungen auf Chinone 295. — Jobst, J., Krystallisirtes bors. Chinoidin 296. — Joulin, L., Diffusion 289. — Kachler, J., Aus Campher erhalt. vermeintl. Adipins. 294. — Kachler, J., u. F. V. Spitzer, Hydrocamphen 293; Camphen d. Borneols u. Camphers 293. — Kingzett, C. T., Geschichte der Fäulniss 299. — Knecht, W., Carbazol 293. — Ladenburg, A., Beziehungen zwischen Hyoscyamin u. Atropin 295. — — Ladenburg A., u. G. Meyer, Daturin 295. — Ladenburg, A., und L. Rügheimer, Künstliche Bildung der Tropasäure 295. — Lehne, A., Condensation von Benzhydrol u. Naphtalin 294. — Mac-Houl, D. A., Derivate der Anthrachinonsulfosäure 295. — Merz, V., Einw. von CO auf Alkalien 292. — Meyer, C. F., Best. der zurückgegangenen Phosphorsäure 299. — Millot, A., Synthese der Ulminkörper 298; Zurückgehen der Superphosphate 299. — Pavesi, C., Borsaures Chinoidin 296. — Pringsheim, Das Hypochlorin u. die Bedingungen seiner Entstehung in der Pflanze 299. — Schmidt, E., Daturin 295. — Skraup, Zd. H., Hämocinchonidin 296; Chinin 296. — Smith, E. F., Elektrolytische Resultate 291. — Smith, W., Analyse der Aschen zweier Eucalpytusarten 299. — Smith, W., u. G. W. Davies, Pyren 294. — Tanret, Ch., Alkaloide der Granatwurzelrinde 296. — Vincent, C., u. Delachanal, Gemenge aus Aethyl- und Methylalkohol mit Methylcyanid 291.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 20. **Chemisches Central-Blatt.** 19. Mai 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

JUN 10 1880

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

H. Sainte-Claire Deville und **L. Troost**, *Bestimmung hoher Temperaturen.* In letzter Zeit ist man mehrfach auf die früheren Untersuchungen der Vff. über Dampfdichten zurückgekommen. Als diese im Jahre 1863 ihre Resultate veröffentlichten, haben sie es unterlassen, von den Vorversuchen Mittheilung zu machen, welche ausgeführt worden waren, um die Dissociationsspannung der Kohlensäure durch Vergleichung der Ausdehnungscoëfficienten dieses Gases mit denen der Luft und des Wasserstoffes zu bestimmen. Sie halten eine nachträgliche Mittheilung jetzt für nützlich, weil mehrere Chemiker gegenwärtig damit beschäftigt sind, einige jetzt noch fehlende Constanten zu bestimmen.

Die ersten Versuche, den *Siedepunkt des Zinks* zu bestimmen, wurden ausgeführt, indem man das Metall in eisernen Flaschen erhitzte. Der Porcellanballon enthielt trockne Luft und diente als thermometrisches Gefäss; er war durch einen Eisenblechcylinder gegen eine Ueberhitzung seiner Wände geschützt:

Volum des Ballons	Manometer	Anfangsdruck	Enddruck	Temperatur ber.
246,36 ccm	189 ccm	756,74 mm	758,97 mm	987°
246,36 „	189 „	747,87 „	745,53 „	997°

Bei den folgenden Versuchen wurde die Eisenflasche durch einen Thontiegel ersetzt, welcher 7 kg Zink enthielt; der Schirm war von Thon.

Volum des Ballons	Manometer	Intermediäres Volum	Anfangsdruck	Temperatur	Enddruck	Temperatur
295 ccm	241,8 ccm	6,02 ccm	758,53 mm	0°	767,68 mm	968,7°
295 „	224,54 „	6,02 „	757,42 „	19,2°	757,92 „	969,4°
295 „	247,8 „	6,02 „	796,73 „	20,7°	752,69 „	950,0°

Neue Versuche in einem grossen Tiegel aus Graphit mit 14 kg Zink.

Volum des Ballons	Manometer	Intermediäres Volum	Anfangsdruck	Enddruck	Temperatur
274,00 ccm	224,76 ccm	12,92 ccm	763,07 mm	763,00 mm	935°
274,00 „	225,57 „	12,92 „	763,07 „	763,79 „	943°
274,00 „	241,79 „	12,92 „	763,07 „	725,90 „	948°
265,84 „	218,17 „	5,31 „	762,00 „	761,78 „	935°

HARVARD COLLEGE LIBRARY

Bei folgenden Versuchen wurden als thermometrische Substanzen Luft, Wasserstoff und Kohlensäure gebraucht. Das Zink wurde in einem Graphittiegel erhitzt. Die Menge desselben betrug 17 kg. In den oberen Theil des geschmolzenen Metalles tauchte der Ballon ein; er war von dem unteren durch ein durchlöchertes Diaphragma getrennt. Eine doppelte Wandung von gebranntem Thon verhinderte die Ueberhitzung der Dämpfe durch die Seitenwände.

Vol. des Ballons . . .	273,77 ccm	Vol. des Ballons bei T . . .	277,03 ccm
Vol. des Halses . . .	0,423 „	Vol. des Kupferrohres (11 m) .	4,893 „
Manometer	233,333 „	Temperatur des Laborator. . .	15,4°
Anfangsdruck	754,86 „	—	

Zeit	H_0	h_0	$H_0 + h_0$	t	t′	Zink destillirt	Temperat. ber.
10 U. 30 M.	767,55 mm	—42,60 mm	724,95 mm	10,6°	12,1°	—	940°*
11 „ — „	727,25 „	—41,66 „	725,59 „	10,6	12,4	—	947
11 „ 30 „	767,25 „	—41,26 „	725,99 „	10,6	12,7	2,4 kg	949
12 „ 10 „	766,77 „	—40,40 „	726,37 „	10,6	12,7	—	951
12 „ 40 „	766,77 „	—40,20 „	726,37 „	10,6	12,7	—	951
1 „ 10 „	766,46 „	—39,56 „	726,90 „	10,6	12,7	2,3 kg	954
1 „ 40 „	766,23 „	—39,20 „	727,03 „	10,6	12,8	—	954
2 „ 10 „	766,21 „	—38,90 „	727,31 „	10,6	12,9	—	954
Verification	764,51 „	+27,85 „	792,36 „ / 792,16 ber.	10,6	13,3	—	11,8

Dieselben Apparate: hinzugefügt 7 kg Zink (Ballon voll trockner Luft).

Zeit	H_0	h_0	$H_0 + h_0$	t	t′	Zink destillirt	Temperat.
10 U. 30 M.	763,47 mm	—39,31 mm	724,16 mm	9,0°	11,2°	—	941°
11 „ — „	763,19 „	—38,73 „	724,46 „	9,1	11,6	—	941
11 „ 30 „	762,87 „	—38,12 „	724,75 „	9,1	11,7	2,1 kg	944
12 „ — „	762,52 „	—37,47 „	725,05 „	9,1	12,1	—	946
12 „ 30 „	762,14 „	—36,79 „	725,35 „	9,2	12,3	—	946
1 „ — „	761,92 „	—36,29 „	725,63 „	9,1	12,0	2,3 kg	947
1 „ 30 „	761,54 „	—35,89 „	725,65 „	9,1	12,5	—	947
2 „ — „	761,44 „	—35,34 „	726,10 „	9,1	12,4	1,4 kg	948

Dieselben Apparate: hinzugefügt 7 kg Zink (Ballon voll trockner Luft).

Zeit	H_0	h_0	$H_0 + h_0$	t	t′	Zink destillirt	Temperat.
11 U. 20 M.	763,75 mm	—40,15 mm	723,60 mm	10,6°	12,7°	—	929°
11 „ 50 „	763,75 „	—39,75 „	724,00 „	10,6	12,6	—	928
12 „ 20 „	763,75 „	—39,35 „	724,40 „	10,7	12,7	2,3 kg	932
12 „ 50 „	763,75 „	—39,05 „	724,70 „	10,6	12,8	—	935
1 „ 20 „	763,75 „	—38,91 „	724,84 „	10,6	13,2	2,1 kg	934
1 „ 50 „	763,70 „	—38,41 „	725,29 „	10,7	13,4	—	937
2 „ 20 „	763,70 „	—38,19 „	725,61 „	10,7	13,8	2,7 kg	938
Verification	765,46 „	+20,47 „	785,93 „ / 785,97 ber.	10,3	14,0	—	9,6

* Die Temperaturen berechnen sich mittels der Formel

$$\frac{277{,}032}{1+\alpha n}+\frac{0{,}423}{1+12{,}1\alpha}+\frac{4{,}893}{1+11{,}3\alpha}+\frac{233{,}333}{1+10{,}1\alpha}$$
$$=\left(273{,}77+\frac{0{,}423}{1+15{,}4\alpha}+\frac{4{,}893}{1+13{,}5\alpha}+\frac{1{,}963}{1+11{,}8\alpha}\right)\frac{754{,}86}{724{,}95}.$$

H_0, barometr. Enddruck; h_0, Druck des Manometers; t, Temp. des Manometers; t′, Temp. d. Labor.

Dieselben Apparate; hinzugefügt 7 kg Zink (Ballon voll Wasserstoff).

Zeit	H_0	h_0	$H_0 + h_0$	t	t′	Zink destillirt	Temperat.
11 U. 30 M.	764,74 mm	— 4,06 mm	760,68 mm	6,1°	11,0°	—	925°
12 „ 30 „	764,65 „	— 3,36 „	761,29 „	5,9	11,5	3,8 kg	—
1 „ 30 „	764,02 „	— 2,73 „	761,29 „	6,0	11,0	—	—
2 „ — „	763,93 „	— 2,60 „	761,33 „	6,0	11,8	3,9 kg	924

Dieselben Apparate; Zusatz von 8 kg Zink (Ballon voll Wasserstoff).

Zeit	H_0	h_0	$H_0 + h_0$	t	t′	Zink destillirt	Temperat.
12 U. 40 M.	768,11 mm	— 4,96 mm	763,50 mm	7,2°	14,4°	—	—
1 „ 40 „	767,80 „	— 4,50 „	763,30 „	7,2	14,8	3,0 kg	—
2 „ 10 „	767,32 „	— 4,22 „	763,10 „	7,2	14,7	—	916°
2 „ 30 „	763,31 „	— 4,22 „	763,09 „	7,2	14,8	2,2 kg	924
Verification	760,02 „	+41,98 „	802,00 „	8,7	13,2	—	0

Dieselben Apparate; Zusatz von 6,5 kg Zink (Ballon voll Kohlensäure).

Zeit	H_0	h_0	$H_0 + h_0$	t	t′	Zink destillirt	Temperat.
10 U. 50 M.	763,29 mm	+ 4,30 mm	767,59 mm	8,6°	15,5°	—	—
11 „ 20 „	763,02 „	+ 8,16 „	771,18 „	8,6	15,5	—	—
11 „ 50 „	762,46 „	+ 9,43 „	771,89 „	8,8	16,2	3,5 kg	1067°

Dieselben Apparate; Zusatz von 6,5 kg Zink (Ballon voll Kohlensäure).

Zeit	H_0	h_0	$H_0 + h_0$	t	t′	Zink destillirt	Temperat.
10 U. 50 M.	759,15 mm	— 1,30 mm	757,85 mm	9,6°	15,2°	—	—
11 „ 50 „	758,89 „	— 0,24 „	758,65 „	9,6	16,7	3,7 kg	—
1 „ — „	758,27 „	+43,79 „	802,06 „	9,8	14,0	1,2 „	1079°

Um eine Idee von den fremden Substanzen, die das Zink enthielt, zu erhalten, bemerken Vff., dass am Ende der Versuchsreihe 10 kg Metall zurückbleiben, welche nach der Analyse aus 9,0 kg Zn, 0,63 Pb, 0,27 Fe bestanden. Dieser Rückstand stammte von 59 kg Zink, welche allmälig in den Tiegel eingetragen worden waren.

Bei allen Versuchen befand sich das Thermometergefäss in Berührung mit dem Zinkdampfe; man beobachtete, dass eine Muffel die Temperatur beträchtlich erniedrigte. Die Schwankungen, welche die obigen Versuche zeigen, rühren von Ursachen her, die man nur allmälig im Laufe der Versuche an den Apparaten auffand. So bemerkte man nicht von Anfang an: 1. dass man statt der eisernen Flaschen Thontiegel nehmen musste, weil jene nicht nur eine Legirung mit dem Zink eingingen, sondern auch infolge ihrer Leitungsfähigkeit den Einfluss der Strahlung schädlicher machten; 2. dass man grosse Mengen Zink nehmen musste (15—20 kg); 3. dass man das Luftthermometer mit mehrfachen Schirmen umgeben musste, um den Effect der Strahlung der Seitenwände zu verhüten; 4. dass das Metall in einem sehr starken und heissen Feuer geschmolzen werden musste, und dass die Verbrennungsgase in keiner Weise die Dämpfe in dem Theile des Apparates überhitzen konnten, wo sich das Thermometer befand. Erst nach der Anwendung von Wasserstoff als thermometrische Substanz erkannte man, dass man innen und aussen glasirte Porcellangefässe anwenden musste, in welche das Rohr mittels des Knallgasgebläses durch den Feldspath der Glasur eingekittet war. Man bemerkt, dass die in den obigen Tabellen verzeichneten Siedepunkte etwas niedriger sind, als die früheren mittels Joddampf (Zink in eisernen Flaschen) bestimmten. Bei diesen früheren Versuchen hatte man die Siedetemperaturen von Zink und Cadmium mittels der Dichte des Joddampfes = 8,716 und des Ausdehnungscoëfficienten 0,00367 berechnet = 860° (Cadmium) und 1040 (Zink).

Diese Zahlen sind offenbar zu hoch. (Bei einem anderen Versuche mit Cadmium in einer Eisenflasche, mit doppeltem Schutzbleche und Luft, fand man 815°).

Allein diese Zahlen waren nicht nöthig zur Feststellung der relativen Dampfdichten von Jod (unveränderlich vorausgesetzt) Schwefel und Phosphor. Die Vff. haben sich derselben bei ihren Berechnungen auch niemals bedient; ihre Schlussfolgerungen sind also unabhängig von jeder absoluten Temperatur.

Bei allen Dichtebestimmungen bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes des Zinks (z. B. für Selen und Tellur) wurde stets in einer Muffel gearbeitet, deren Temperatur mittels eines Porcellanluftthermometers direct bestimmt wurde. Diese Dichten nahm man stets in Bezug auf Luft.

Was die neuen Siedepunktsbestimmungen von Cadmium und Zink betrifft, so stimmen diese mit den von Edm. Becquerel gefundenen Zahlen fast genau überein.

Die obige Tabelle zeigt für Zink eine Erhöhung des Siedepunktes, wenn man als thermometrische Substanz successive Wasserstoff, Luft und Kohlensäure nimmt. Obgleich die Kohlensäure einen höheren Siedepunkt giebt als die anderen Gase, so wagen die Vff. diese Vergrösserung des CO_2-Volums doch nicht auf eine Dissociation zurückzuführen, deren Spannung dann allerdings mit Hülfe der obigen Siedepunkte berechnet werden könnte. —

Das zu den Gefässen gebrauchte Material war Porcellan von Bayeux: der kurze Hals des Ballons war etwa 0,01 m lang; die Röhre, gleichfalls aus Porcellan, war derart hergestellt, dass man sie aus Porcellanmasse um einen weniger als 1 mm dicken Zinkdraht formte. Beim Brennen verflüchtigte sich das Zink und hinterliess eine Capillarröhre. Reservoir und Röhre wurden mittels des Knallgasgebläses zusammengeschmolzen.

Die Vff. wollen die Versuche in Apparaten der gleichen Art in Rücksicht auf die interessanten Resultate von Meyer und Crafts u. Meier wieder aufnehmen. (C. r. **90**. 773—73. 5. April. Paris.)

4. Organische Chemie.

Peter Griess, Ueber eine neue Art *von Ammoniumverbindungen*. II. Mitth. Trimethylnitrophenolammonium, $C_6H_3(NO_2)<{O \atop N}(CH_3)_3$, dessen Salze. o- und p-Trimethylanisolammonium, $C_6H_4<{O.CH_3 \atop N(CH_3)_3}$, dessen Salze, Hydrat. (Ber. Chem. Ges. **13**. 647—50. 12. April [22. März].)

Oskar Widmann, Ueber eine *neue Darstellungsweise von m-Toluidin*. Ueberführung von m-Nitrobenzaldehyd durch PCl_5 in *m-Nitrobenzalchlorid* (I.), Reduciren des letzteren (HCl und Zn) zu gechlortem m-Toluidin (II.) und Entchlorung desselben (III.).

$$\text{I. } C_6H_4NO_2.COH + PCl_5 = C_6H_4NO_2CHCl_2 + POCl_3$$
$$\text{II. } C_6H_4NO_2CHCl_2 + 2H_2 = C_6H_4NH_2.CHCl_2 + 2H_2O$$
$$\text{III. } C_6H_4NH_2.CHCl_2 + 2H = C_6H_4NH_2.CH_3 + 2HCl.$$

(Ber. Chem. Ges. **13**. 676—78. 12. April. [13. März.] München.)

James H. Stebbins, Ueber *neue Azofarbstoffe*. 1. *Azobenzol-Trinitrooxybenzol*, $C_6H_5N{=}NC_6H(NO_2)_3OH$, wurde erhalten durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure auf 1 Mol. salpeters. Diazobenzol, lange, braune, metallisch glänzende prismatische Nadeln; explosiv; unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol mit schön gelber Farbe. — 2. *Azobenzol-Pyrogallol*, $C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_2(OH)_3$, durch Behandlung einer alkalischen Lösung von Pyrogallol mit 1 Mol. salpeters. Diazobenzol. — 3. *Azobenzol-Oxycarboxyl-Benzol*, $C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_3(OH)COOH$ durch Einwirkung von salpeters. Diazobenzol auf eine alkalische Lösung von Salicylsäure; orangerothe Nadeln leicht löslich in Alkohol und Aether. — 4. *Azosulfoxylbenzol-Phloroglucin* durch Einwirkung von Diazosulfanilsäure auf alkalische Lösung von Phloroglucin, oranges Krystallpulver, leicht löslich in Wasser. — 5. *Azobenzol-Diamidotoluolnitrat*, $C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_2(NH_2)_2CH_3$. durch Einwirkung von wässerigem salpeters. Diazobenzol auf *a-Toluylendiamin*, Schmelzp. 99°; schön orange. — 6. *Diamido-Azonaphtalin-Hydrochlorat*, $C_{10}H_7N{=}N{-}C_{10}H_5(NH_2)_2HCl$, durch Einwirkung von salzsaurem Diazonaphtalin auf Diamidonaphtalin; braun. — 7. *Azobenzolsulfokresol*, $C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_2(HSO_3)OH.CH_3$, durch Einwirkung von Kresolsulfosäure auf salpeters. Diazobenzol. (Chem. News. **41**. 107 bis 18. 12. März.)

W. v. Miller, Ueber *neue Farbstoffe*. Bezieht sich auf den sogenannten *Biebricher Scharlach*. (Ber. Chem. Ges. **13**. 542—43. 22. März. Berlin.)

Otto Fischer und **Philipp Greiff**, Neue *Synthese des Leukanilins*. Nitrobenzaldehyd (aus krystallisirtem p-Nitrobenzylchlorid mit N_2PbO_6 erhalten) wird mit salzs. Anilin und Chlorzink bei 120° digerirt, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, vom unangegriffenen Aldehyd abfiltrirt, das Filtrat mit starker Natronlauge versetzt und etwaiges Anilin abfiltrirt.

So erhält man eine Base von gelber Farbe, die sich in Säure farblos löst: sie ist p-*Nitrodiamidotriphenylmethan* und giebt bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure p-*Leukanilin*. (Ber. Chem. Ges. **13**. 669—71. 12. April. [22.* März.] München.)

Otto Fischer und **Joseph Ziegler**, Ueber ein zweites *Triamidotriphenylmethan* (*Pseudoleukanilin.*) Nach dem in der vorhergehenden Notiz angegebenen Verfahren wurde aus m-Nitrobenzaldehyd und salzs. Anilin ein isomeres Leukanilin dargestellt, welches die Vff. Pseudoleukanilin nennen. (Ber. Chem. Ges. **13**. 671—74. 12. April. [22.* März.] München.)

Otto Fischer und **Ludwig Roser**, Ueber *Amidotriphenylmethan*. Dasselbe lässt sich aus Dimethylamidotriphenylmethan (**78**. 487) und HJ, besser aber aus Benzhydrol und salzs. Anilin darstellen, welche man bei 150° mit Chlorzink digerirt:

$$C_6H_5—CH(OH)—C_6H_5 + C_6H_5NH_2,HCl = H_2O + (C_6H_5)_2—CH—C_6H_4NH_2.$$

(Ber. Chem. Ges. **13**. 674—76. 12. April. [22.* März.] München.)

A. Rosenstiehl, Ueber die *Constitution des Rosanilins* und *analoger Farbstoffe*. I. Theil: Die Chemiker, welche über die Constitution des Rosanilins gearbeitet haben, haben für die Salze eine andere Moleculạranordnung als für die Basen angenommen. In ersterem soll eine Bindung zwischen dem Stickstoffe einer der drei Amidophenylgruppen und dem Methankohlenstoffe existiren, in letzterem dagegen nicht. Vf. will untersuchen, ob diese Auffassung genügend begründet ist.

Das Rosanilin ist der Typus einer Classe von Körpern, deren Bedeutung zunimmt. Nach neueren Arbeiten gehört dahin eine grosse Zahl Phenyl-, Aceton- und Aldehyd-, ja selbst Säurenderivate. In der That hat Baeyer gezeigt, dass die Phtaleïne eine analoge Constitution besitzen. Es ist daher von Wichtigkeit, die Gedanken, welche dieser Auffassung zu Grunde liegen, wohl zu analysiren, um alles, was daran hypothetisch ist, von dem thatsächlich Erwiesenen zu scheiden.

In ihrer Untersuchung über das Triphenylmethan und das Rosanilin (Ann. **194**. 285) resumiren E. und O. Fischer ihre Schlussfolgerungen wie folgt: 1. Das Paraleukanilin ist ein Triamidoderivat des Triphenylmethans, in welchem die drei Gruppen NH_2 regelmässig auf die drei C_6H_5-Gruppen vertheilt sind. Die Entstehungsart lässt hierüber keinen Zweifel. 2. Das Pararosanilin verhält sich zum Paraleukanilin wie das Triphenylcarbinol zum Triphenylmethan.

$H—C\equiv(C_6H_5)_3$	$H—C\equiv[C_6H_4(NH_2)]_3$	$HO—C\equiv(C_6H_5)_3$	$HO—C\equiv(C_6H_4NH_2)_3$
Triphenylmethan.	Paraleukanilin.	Triphenylcarbinol.	Pararosanilin.

Das heisst nach seiner Bildung muss das Pararosanilin als ein Triphenylcarbinol angesehen werden. Bis hierher sind die Schlussfolgerungen der Genannten durchaus logisch, sie weisen auf Thatsachen, die unbestreitbar sind, und deren Feststellung das Verdienst von E. und O. Fischer ist. Was diese dagegen über die Constitution der Salze sagen, ist nach des Vf's. Ansicht discutabel: „Das Pararosanilin ist in Gegenwart von Säuren nicht beständig, denn in seinen Salzen besitzt es die Formel $C_{19}H_{17}N_3$, welche sich von der obigen durch ein Minus von 1 Mol. H_2 unterscheidet. Dieser Wasseraustritt kann ohne moleculare Umwandlung nur in zweierlei Weise erfolgen, indem der Kohlenstoff der Methangruppe entweder mit dem Kohlenstoffe eines Benzolrestes oder mit dem Stickstoffe einer Amidgruppe in Bindung tritt. Je nach dem der eine oder andere Vorgang stattfindet, erhält das Pararosanilin die Constitutionsformel:

$$\begin{matrix}NH_2.C_6H_4\\NH_2.C_6H_4\end{matrix}\!>C=C_6H_3.NH_2 \quad \text{oder} \quad \begin{matrix}NH_2.C_6H_4\\NH_2.C_6H_4\end{matrix}\!>C<\begin{matrix}C_6H_4\\|\\NH\end{matrix}$$

Die erste dieser Formeln wurde von dem Vff. in einer früheren Mittheilung aufgestellt, jedoch später wieder verlassen, nachdem die Möglichkeit einer derartigen Phenylverbindung durch den Nachweis der Nichtexistenz des von Hemilian beschriebenen Kohlenwasserstoffes $(C_6H_5)_2=C=C_6H_4$ höchst unwahrscheinlich geworden war.“ E. und O. Fischer ziehen also die zweite Formel vor, welche auch von Anderen (Caro, Graebe, Doebner) später acceptirt wurde.

Vf. macht zuvörderst bemerklich, dass in der Formel $\begin{matrix}NH_2.C_6H_4\\NH_2.C_6H_4\end{matrix}\!>C<\begin{matrix}C_6H_4\\NH\end{matrix}$ der Stickstoff in dem Molekül der Rosanilinsalze in zwei verschiedenen Zuständen vorhanden sein würde, während im Rosanilin und Leukanilin alle drei N-Atome die gleiche Function im Zustande von NH_2 haben. Ferner bezieht sich die obige Formel auf einen Körper, welcher nicht existirt; der Körper $C_{19}H_{17}N_3$ ist unbekannt, wohl aber kennt man $C_{19}H_{19}N_3O$, das Pararosanilin und seine Salze, z. B. das Chlorhydrat $C_{19}H_{18}N_3Cl$. Endlich werden die Beziehungen zwischen dem Leukanilin und Rosanilin dadurch getrübt. Das Paraleukanilin ist $C_{19}H_{19}N_3$. Schreibt man das Pararosanilin $C_{19}H_{17}N_3$, so giebt man letzterem 2 At. H weniger als ersterem, während in Wirklichkeit beide gleichviel H haben, aber letzteres enthält 1 At. O mehr.

In Betreff der Salze versuchen die Genannten in ihrer ersten Arbeit nicht, dafür rationelle Formeln aufzustellen. Erst in ihrer letzten Mittheilung (Ber. Chem. Ges. 12. 2351) theilen sie ihre Ansichten darüber mit, für das Chlorhydrat nehmen sie an, dass HCl an den Stickstoff tritt, welcher dadurch im Molekül mit seinen 5 Affinitäten fungirt:

$$\begin{matrix} NH_2.C_6H_4 \\ NH_2.C_6H_4 \end{matrix}>C<\begin{matrix} C_6H_4 \\ |\ \diagup H \\ N-H \\ \diagdown Cl \end{matrix}$$

Der Vf. will sich namentlich mit dieser letzteren Formel beschäftigen, um zu untersuchen, bis wie weit das durch dieselbe gegebene Bild die Interpretation der Metamorphosen erleichtert. Die Hauptreactionen, welche E. und O. Fischer ins Auge fassen, sind: die Umwandlung des Salzes in Leukanilin, die Umwandlung in ein Diazoderivat und die Bildung der Base Pararosanilin.

Bildung des Leukanilins. Nascirendes H entfärbt die Lösung der Rosanilinsalze und wandelt sie um nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} NH_2.C_6H_4 \\ NH_2.C_6H_4 \end{matrix}>C<\begin{matrix} C_6H_4 \\ |\ \diagup H \\ N-H \\ \diagdown Cl \end{matrix} + H = \begin{matrix} NH_2.C_6H_4 \\ NH_2.C_6H_4 \end{matrix}>C<\begin{matrix} C_6H_4.NH_2 \\ H \end{matrix} + HCl$$

d. h. der Stickstoff wird wieder dreiwerthig und tritt mit 2 H verbunden in die Phenylgruppe, welche dadurch den beiden anderen Amidogruppen gleich wird; ein At. H tritt an den Kohlenstoff des Methans, und die doppelte Bindung des Stickstoffes mit den beiden C-Gruppen wird aufgelöst.

Bildung des Diazoderivates. Diese wird durch die Gleichung:

$$\begin{matrix} NH_2.C_6H_4 \\ NH_2.C_6H_5 \end{matrix}>C<\begin{matrix} C_6H_4 \\ |\ \diagup H \\ N-H \\ \diagdown Cl \end{matrix} + 3NO_2H + 2HCl = \begin{matrix} N_2Cl.C_6H_4 \\ N_2Cl.C_6H_4 \end{matrix}>C<\begin{matrix} C_6H_4.N_2Cl \\ OH \end{matrix} + 5H_2O$$

ausgedrückt, d. h. die drei Amidophenylgruppen, welche im Rosanilinsalz ungleich waren, werden im Diazoderivat wieder gleichartig, und die doppelte Bindung des Stickstoffes mit den Kohlenstoffgruppen wird aufgelöst.

Bildung der Base: Diese geschieht nach:

$$\begin{matrix} NH_2.C_6H_4 \\ NH_2.C_6H_4 \end{matrix}>C<\begin{matrix} C_6H_4 \\ |\ \diagup H \\ N-H \\ \diagdown Cl \end{matrix} + NaHO = \begin{matrix} NH_2.C_6H_4 \\ NH_2.C_6H_4 \end{matrix}>C<\begin{matrix} C_6H_4.NH_2 \\ OH \end{matrix} + NaCl$$

Auch hier werden die drei Phenylgruppen wieder gleichartig, und die doppelte N-Bindung wird gelöst.

Aus allem diesen folgt, dass für die Umwandlung der Rosanilinsalze die von E. und O. Fischer angenommene doppelte N-Bindung die Interpretation der Reactionen nicht erleichtert, weil man stets annehmen muss, dass sie im Augenblicke der Reaction aufgehoben wird, ganz abgesehen davon, dass es unlogisch ist, für die Base eine andere Constitution anzunehmen, als für die Salze. Wenn dem Chlorhydrat wirklich die Formel I. zukommt, dann müsste die Base die Formel II. haben:

$$\text{I.}\ \begin{matrix} NH_2.C_6H_4 \\ NH_2.C_6H_4 \end{matrix}>C<\begin{matrix} C_6H_4 \\ |\ \diagup H \\ N-H \\ \diagdown Cl \end{matrix};\qquad \text{II.}\ \begin{matrix} NH_2.C_6H_4 \\ NH_2.C_6H_4 \end{matrix}>C<\begin{matrix} C_6H_4 \\ |\ \diagup H \\ N-H \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

d. h. das Hydroxyl müsste die Stelle des Chlors einnehmen, wie dies immer der Fall ist. Dann aber ist das Rosanilin kein tertiärer Alkohol. Wenn im Gegentheil die Base die Formel III. hat, so kommt dem Salz die Formel IV. zu:

$$\text{III.}\ \begin{matrix} NH_2.C_6H_4 \\ NH_2.C_6H_4 \end{matrix}>C<\begin{matrix} C_6H_4.NH_2 \\ OH \end{matrix};\qquad \text{IV.}\ \begin{matrix} NH_2.C_6H_4 \\ NH_2.C_6H_4 \end{matrix}>C<\begin{matrix} C_6H_4.NH_2 \\ Cl \end{matrix}$$

d. h. das Chlorhydrat des Rosanilins ist der HCl-Aether des tertiären, von Triphenylmethan derivirenden, amidirten Alkohols. Diese letztere Formel ist die einfachste und erklärt die Umwandlungen des Rosanilins am besten: bei der Bildung des Leukanilins tritt der H einfach an die Stelle des Chlors:

$$3[NH_2.C_6H_4]\equiv C-Cl + H_2 = 3[NH_2.C_6H_5]\equiv C-H + HCl.$$

Die Entstehung der Diazoverbindung ist nicht verwickelter als die eines primären Amins:

$$3[NH_2.C_6H_4]\equiv C-Cl + NO_2H + 2HCl = 3[N_2Cl.C_6H_4]\equiv C-OH + 5H_2O,$$

und die Bildung der Base endlich geschieht durchaus in der gewöhnlichen Weise:

$$3[NH_2.C_6H_4]\equiv C-Cl + NHO = 3[NH_2.C_6H_4]\equiv C-OH + NaCl.$$

Allgemein würde die Formel irgend eines Rosanilinsalzes $3[NH_2.C_6H_4]\equiv C-R$ sein, wenn R ein saures einwerthiges Radical ist, wie $Cl, NO_3, SO_4H, C_2H_3O_2$ etc. Bei diesen Umwand-

lungen (ausser der Bildung des Diazoderivates) bleibt die Gruppe, $3[NH_2.C_6H_4]\equiv C$— intact. Vf. bemerkt hierbei, um einem Einwurf zuvorzukommen, Folgendes. Die Leichtigkeit, mit welcher das Chlor z. B. im Chlorhydrat durch HO ausgetauscht wird, entspricht weit mehr der Constitution eines Ammoniaksalzes als der eines gechlorten Kohlenwasserstoffes; und die von dem Vf. gegebene Erklärung der Reactionen setzt demnach die Existenz einer neuen Function voraus, welche mit besonderen Eigenschaften begabt ist. Diese ist die eines amidirten tertiären aromatischen Alkohols. In der That ergiebt sich diese neue Function aus den Arbeiten von E. und O. Fischer, welche gestatten, das Rosanilin als ein Carbinol aufzufassen. Vf. will an der Hand von Analogien erörtern, ob in einem solchen Körper das Chlor leicht durch HO ersetzbar sein kann und umgekehrt.

Was die Substitution des HO für Cl betrifft, so genügt es, an die steigende Leichtigkeit zu erinnern, mit der das Chlor in dem Methylchlorid, $H_3\equiv C—Cl$, dem Benzylchlorid, $H_2.C_6H_5\equiv C—Cl$ und dem Chlortriphenylmethan, $(C_6H_5)_3\equiv C—Cl$ ersetzt wird. Letzteres ist so unbeständig, dass man es beim Aufbewahren sorgfältig von der Luftfeuchtigkeit schützen muss, um zu verhüten, dass es sich in Triphenylcarbinol, $(C_6H_5)_3\equiv C—OH$ verwandle. In demselben Clorid wird das Cl sehr leicht durch H ersetzt unter Regenerirung von Triphenylmethan; analog der Umwandlung des Fuchsins in Leukanilin. Man sieht hieraus, dass in dem Maasse als das Molekül zusammengesetzter wird, das vierte H-Atom des Methans an Beweglichkeit gewinnt.

Bezüglich der umgekehrten Reaction, Umwandlung der Base in Salz, oder des Carbinol in Chlorid erinnert Vf. daran, dass die Körper aus der Rosanilingruppe eine so eigenthümliche Constitution besitzen, dass man schwer Fälle finden wird, welche durch Analogie gegen des Vf's. Ansicht sprächen. Die Frage lässt sich dahin zusammenfassen: Kann die charakteristische Gruppe, $[NH_2.C_6H_5]_3\equiv C$— die Rolle eines elektropositiven Elementes spielen, fähig Chloride, Oxyde und Salze zu bilden, d. h. Aether, deren Elemente so beweglich sind, wie die der Salze? Um hierauf zu antworten genügt es, an das Nitroform $(NO_2)_3\equiv C—H$ zu erinnern, welches ein Trisubstitut des Methans ist, und in welchem H durch K ersetzt wird, wenn man es mit kaustischem Kali zusammenbringt.

$$(NO_2)_3\equiv C—H + KHO = (NO_2)_3\equiv C—K + H_2O$$

Hier fungirt die nitrirte Gruppe $(NO_2)\equiv C$— offenbar als elektronegatives Radical; und wenn dem so ist, so lässt sich nicht einsehen, warum nicht auch die amidirte Gruppe, $[NH_2.C_6H_5]_3\equiv C$— als elektropositives Radical fungiren sollte. (Bull. Par. [N. S.] **33.** 342—49. 20. April. Paris. Soc. Chim.)

C. L. Reimer, Zur Kenntniss des *α-Toluylamids.* Es wurde als Nebenproduct bei der Darstellung von *Benzylcyanid* (aus Benzylchlorid und Cyankalium) gewonnen — auffallend, da die Nitrile sich im Allgemeinen nicht durch Aufnahme von Wasser in Amide überführen lassen. (Ber. Chem. Ges. **13.** 741. 12. April. [31. März.] Leiden.)

O. Wallach, Weitere *Beiträge zur Kenntniss der Thiamide.* Thiacetanilid, Methylisothiacetanilid, Thiacetmethylanilid, Thiacetorthotoluidid, Thiacetparatoluidid. (Ber. Chem. Ges. **13.** 527.)

W. Schreiber, Ueber *o-Chlorbenzparatoluid* und dessen Derivate. Es wurde aus p-Toluidin und o-Chlorbenzoylchlorid erhalten. Daraus wurden dargestellt: o-Chlorbenzmetanitroparatoluid, Dinithroorthochlorbenzparatoluid, Trinitroorthochlorbenzparatoluid, o-Chlorbenzamidoparatoluid, (davon Salze), Anhydroorthochlorbenzmetaamidoparatoluid. (Ber. Chem. Ges. **13.** 465—68. 22. März. [Febr.] Hannover.)

C. L. Reimer, Ueber die *Einwirkung von Brom auf Benzylaldehyd und Phenylessigsäure* bei hoher Temperatur. Vor zwei Jahren liess J. W. Doyer (Inaug.-Diss.) im Leidener Laboratorium Brom auf Benzylcyanid bei 150—160° einwirken, um ein in der Seitenkette bromirtes Product darzustellen. Statt dessen erhielt er aber einen bromfreien, bei 158° schmelzenden Körper, dem er die empirische Formel C_8H_6N zuschrieb. Derselbe lieferte ihm beim Verseifen eine bei 155° schmelzende Säure, für welche er die Formel $C_{23}H_{16}O_4$ aufstellte. Da die Natur der obigen Reaction durch diese Formeln nicht aufgeklärt war, so hat Verf., von Franchimont veranlasst, die Untersuchung von neuem aufgenommen. Es hat sich dabei gezeigt, dass das von Doyer erhaltene Nitril ein Dicyanstilben ist und nach der Gleichung

$$2C_6H_5—CH_2—CN + 2Br_2 = 4HBr + \begin{matrix} C_6H_5—C—CN \\ \| \\ C_6H_5—C—CN \end{matrix}$$

entsteht. (Daneben entsteht noch ein gelbes krystallinisches Pulver).

Durch Kochen mit KHO in alkoholischer Lösung giebt das Dicyanstilben ein krystallinisches Product, $C_{16}H_{10}O_3$, welches als das innere Anhydrid der Säure $C_{16}H_{12}O_4$ erscheint, die indess im freien Zustande nicht existirt. Dargestellt wurden das neutrale K-, NH_4-, das neutrale und saure Ag-, das Ba- und Ca-Salz, sowie der Aethyläther. Beim Destilliren des Ca-Salzes mit $Ca(HO)_2$ erhielt man *Stilben.* Diese Bildung beweist, dass dem Anhydrid die Formel (I.) zukommt: es ist das Anhydrid der *Stilbendicarbonsäure,*

welche man bezeichnender *Diphenylfumarsäure* nennen kann. Das *Diphenylfumaranhydrid* giebt, mit Ammoniak auf 180° erhitzt, grosse gelbe Nadeln von *Diphenylfumarimid* (II.)

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} C_6H_5-C-C{=}O \\ \Vert \quad >O \\ C_6H_5-C-C{=}O \end{matrix} \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{matrix} C_6H_5-C-C{=}O \\ \Vert \quad >NH \\ C_6H_5-C-C{=}O \end{matrix}$$

Diphenylfumaranhydrid. Diphenylfumarimid.

Das Dicyanstilben giebt bei der Verseifung mit KHO ausser dem Anhydrid auch noch geringe Mengen von Blausäure und Benzoësäure, und bei Behandeln seiner alkoholischen Lösung mit Zink und Salzsäure einen Körper, C_8H_7N.

Auch *Phenylessigsäure* wird durch Brom in Diphenylfumarsäureanhydrid übergeführt. (Ber. Chem. Ges. **13**. 742—48. 12. April [31. März.] Leiden.)

H. Köhler, Ueber eine *neue Synthese des Phosphenylsulfochlorides*. Phosphenylchlorid wirkt auf Phosphorchlorür mit explosiver Heftigkeit unter Bildung von $C_6H_5PCl_2S$. Eine fast quantitative Bildung des letzteren wird erzielt durch Anwendung von Einfachchlorschwefel, S_2Cl_2:

$$3\,PCl_2C_6H_5 + S_2Cl_2 = 2\,C_6H_5.PCl_2S + PCl_4C_6H_5.$$

(Ber. Chem. Ges. **13**. 463—64. 22. [3.] März.) Delft.)

A. Michaelis und **Cl. Panek**, Ueber die *Homologen des Phosphenylchlorides* und *die Wirkungsweise des Chloraluminiums*. Die früher (**79**. 470) beschriebene Verbindung $C_7H_7PCl_2$ ist wahrscheinlich *Tolylphosphorchlorür*. Vff. beschreiben dessen Darstellung u. Ausbeute, welche ausserordentlich davon abhängt, in welchem Verhältnisse man Toluol, Phosphorchlorür und Chloraluminium auf einander einwirken lässt (am besten 150 g Toluol, 200 g PCl_3 u. 30 g Al_2Cl_6); es giebt mit Wasser tolylphosphorige Säure, $C_7H_7PO_2H_2$. Tolylphosphorchlorür mit Chlor giebt das Tetrachlorid, $C_7H_7PCl_4$, welches sich bei 200° in Dichlortoluol, PCl_3, Tolylphosphorchlorid und HCl spaltet:

$$2\,C_7H_7PCl_4 = C_7H_6Cl_2 + C_7H_7PCl_2 + PCl_3 + 2\,HCl.$$

Das zweifach gechlorte Toluol war für die Constitution des Tolylphosphorchlorürs wichtig. Zur Untersuchung wurde es durch Wasser und Ammoniak von dem gleichzeitig gebildeten Tolylphosphorchlorür getrennt und dann mit Chromsäuremischung oxydirt. Es resultirte Monochlorbenzoësäure, so dass also das zweifach gechlorte Toluol Monochlorbenzylchlorid, $C_6H_4Cl-CH_2Cl$, gewesen sein musste. Dadurch ist die Constitution des Tolylphosphorchlorürs noch nicht mit Sicherheit entschieden, denn sowohl ein Benzylphosphorchlorür als auch ein Tolylphosphorchlorür können diese Verbindung geben:

$$C_6H_5CH_2PCl_2 + Cl_4 = C_6H_4ClCH_2Cl + PCl_3 + HCl.$$

$$C_6H_4{<}{}^{PCl_2}_{CH_3} + Cl_4 = C_6H_4{<}{}^{Cl}_{CH_2Cl} + PCl_3 + HCl.$$

Da jedoch die Reaction erst gegen 200° eintritt, so erscheint es wahrscheinlicher, dass das Chlor auf den Methylrest eingewirkt hat, also ein wahres Tolylphosphorchlorür vorliegt. Völlige Sicherheit darüber wird erst die Oxydation der Tolylphosphinsäure und der Vergleich des Chlorürs mit dem aus Quecksilberditolyl und Phosphorchlorür erhaltenen geben. Analog wie das Tolylphosphorchlorür haben die Verff. auch ein Xylylphosphorchlorür, $C_8H_9PCl_2$, und daraus die Säuren $C_8H_9PO_2H_2$ und $C_8H_9PO_3H_2$ erhalten. Es bietet also jetzt die Darstellung der Homologen des Phosphenylchlorides keine Schwierigkeit mehr. (Ber. Chem. Ges. **13**. 653—56. 12. April. [März.] Carlsruhe.)

C. Liebermann, Zur *Constitution der Sulfurethane*. (Ber. Chem. Ges. **13**. 682—89. 12. April [22. März.] Berlin.)

C. Lorenz, Ueber *Methylenkaffeesäure*, *Methylenhomokaffeesäure* u. die daraus durch Anlagerung von Wasserstoff entstehenden Säuren. Methylenkaffeesäure (Methylendioxyphenylakrylsäure), $C_6H_3(<^O_O>CH_2)(CH{=}CH-COOH)$, aus Piperonal, Natriumacetat u. Essigsäureanhydrid. — Methylenhydrokaffeesäure (Methylendioxyphenylpropionsäure), $C_6H_3(<^O_O>CH_2)(CH_2-CH_2-COOH)$, aus der vorigen durch nascirenden H (Na-Amalgam). — Methylenalphahomokaffeesäure (Methylendioxyphenylmethakrylsäure),

$$C_6H_3(<^O_O>CH_2)(CH{=}C{<}^{CH_3}_{COOH})$$

aus dem Piperonal durch Natriumacetat u. Propionsäureanhydrid. — Methylenalphahomohydrokaffeesäure (Methylendioxyphenylisobuttersäure),

$$C_6H_3(<^O_O>OH_2)(CH_2-CH{<}^{CH_3}_{COOH}),$$

aus der vorigen durch nascirenden H. (Ber. Chem. Ges. **13**. 756—61. 12. April. Berlin.)

C. Friedel und **M. Balsohn**, *Einwirkung von Brom auf Diphenylmethan.* Dasselbe war durch Einwirkung von 100 g Benzylchlorid auf 500 g Benzol bei Gegenwart von Al_2Cl_6 dargestellt worden.

1. *Dibromdiphenylmethan.* — Die Bromirung erfolgte in einem langhalsigen Kolben, mit einem Tropftrichter versehen, durch welchen man das Brom zufliessen liess. Zuerst nahm man 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Diphenylmethan, in der Hoffnung, den Körper $C_6H_5—CBr_2—C_6H_5$ zu erhalten, welcher vom Benzophenon durch Einwirkung von PBr_5 deriviren könnte,

$$C_6H_5—CH_2—C_6H_5 + 2Br_2 = 2HBr + (C_6H_5)_2CBr_2.$$

In der That verlief die Reaction in dieser Weise. Nachdem alles Brom zugesetzt war, hatte man eine braune Flüssigkeit, welche mitunter krystallinisch erstarrte. Sie lässt sich durch Destillation nicht reinigen, auch nicht im Vacuum, sondern zersetzt sich unter Entwickelung von HBr. Wird sie mehrmals destillirt oder längere Zeit erhitzt, so entsteht ein krystallinisches Product, welches bei 214° schmilzt und immer noch, selbst nach mehreren Destillationen, etwa 4 p. c. Brom enthält; es ist sehr wenig löslich in kaltem, löslicher in warmem Alkohol, wird durch Erhitzen mit wenig Alkohol im geschlossenen Rohre auf 150° in orthorhombischen Blättchen erhalten und scheint unreines *Tetraphenyläthylen* (Städe) zu sein. — Das unreine Product von der Zersetzung des *Dibromdiphenylmethans* wurde in Toluol gelegt und mit Wasser u. Natriumamalgam behandelt; sobald ein Tropfen der Flüssigkeit unter dem Mikroskope nur noch kleine Nadeln zeigte, beendigte man die Wirkung. Die entstandene Verbindung schmolz bei 204—206°, enthielt nur noch eine Spur Brom und besass die Zusammensetzung des *Tetraphenyläthans*, $C_{26}H_{22}$.

Eine andere Reaction des Dibromdiphenylmethans ist für seine chemische Natur weit charakteristischer. Erhitzt man es eine Zeit lang auf 150° mit viel Wasser, so verwandelt es sich zum grössten Theile in Benzophenon:

$$C_6H_5—CBr_2—C_6H_5 + H_2O = C_6H_5—CO—C_6H_5 + 2HBr.$$

Aus 10 g Bromid erhielt man 2,5 g reines Product, schmelzend bei 48°.

2. *Monobromdiphenylmethan.* — Wendet man zur Bromirung blos 1 Mol. Brom an, so erhält man $C_6H_5—CHBr—C_6H_5$, Schmelzp. 45°, fast weiss, zersetzt sich theilweise beim Destilliren, sehr leicht löslich in Benzol, daraus in faserigen Massen krystallisirend. Seine Alkohollösung reagirt bei gelinder Wärme lebhaft auf alkoholisches Kali, und das Gemenge, durch Wasser niedergeschlagen, giebt ein öliges Product, welches nichts anderes als der von Linnemann (**65**. 469) beschriebene *Aethylbenzhydroläther* ist, Siedep. 288° (Linn. 183°). Ein Unterschied zeigte sich im Verhalten gegen das Licht: L. giebt an, dass der Aether im Sonnenlichte schön grün wird und diese Färbung im Dunkeln wieder verliert, eine Veränderung, welche die Vff. nicht beobachten konnten. Sie meinen, dass dieses Verhalten von der Beimengung eines fremden Körpers herrühren könnte. Sie konnten genau die von L. beschriebene Farbenveränderung beobachten, als sie eine alkoholische Lösung von Triphenylcarbinol dem Sonnenlichte aussetzten. — Derselbe Aether wurde auch durch fortgesetztes Kochen des Bromides mit Alkohol von 40° B. erhalten. Man kann das Bromid deshalb nicht aus Alkohol umkrystallisiren.

Amylbenzhydroläther wurde erhalten durch Einwirkung von amylalkoholischem Kali auf Bromdiphenylmethan, Behandeln mit Wasser und Destilliren: ölige, farblose Flüssigkeit, ätherisch riechend, bei 310° siedend. — *Benzhydrolacetat* entsteht durch Behandeln des Bromides mit Eisessig; geht durch Einwirkung von alkoholischem Kali in *Benzhydrol* über, welches durch Wasser als krystallinische Masse gefällt wird, die bei 65° schmilzt.

Das Monobromdiphenylmethan reagirt auch auf Wasser: bei 150° ist es nach 4 bis 5 Stunden in Benzhydrol und *Benzhydroläther* zersetzt; beim Sieden mit überschüssigem Wasser erhält man nach 4 Stunden ebenfalls kleine Krystalle von Benzhydrol und Benzhydroläther; Schmelzp. des letzteren 110° (L. 118°); krystallisirt aus Alkohol-Benzol-Lösung in kleinen Prismen. — Lässt man das Monobromdiphenylmethan einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser an der Luft stehen, so verwandelt es sich vollständig in Benzhydrol. (Bull. Par. [N. S.] **33**. 337—42. 20. April. Paris.)

F. V. Spitzer, Zur Kenntniss der *Campherchloride*. In einer früheren Abhandlung über diesen Gegenstand (1878) konnte festgestellt werden, dass die Producte, welche bei der Einwirkung von Phosphorbentachlorid auf Campher entstehen, von der Menge des zur Reaction angewandten Phosphorchlorides, besonders der dabei eingehaltenen Temperatur beeinflusst werden. Wenn die Reaction zur Vermeidung jeder Temperaturerhöhung unter Abkühlung ausgeführt wird, so tritt keine Salzsäure auf, und es entsteht ein reines, homogenes, bei 155—155,5° C. schmelzendes Campherdichlorid, $C_{10}H_{16}Cl_2$ nahezu in der theoretisch berechneten Menge, dessen Darstellung und Eigenschaften in der erwähnten Abhandlung beschrieben wurden. Gegenstand der folgenden Arbeit war es, festzustellen, ob das nach Pfaundler aus 1 Mol. Campher und 2 Mol. Phosphorpentachlorid dargestellte niedrig schmelzende Product ein isomeres Campherchlorid enthält. Andererseits wurde versucht, das Camphermonochlorid, $C_{10}H_{15}Cl$, welches nach Pfaundler durch Erwärmen von

gleichen Mol. Campher und Phosphorpentachlorid entstehen soll, zu gewinnen. Die Resultate dieser und der vorhergehenden Arbeit, in welchen die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher unter mannigfach geänderten Umständen untersucht wurde, haben ergeben, dass die von PFAUNDLER als bei 70° C. schmelzendes Campherdichlorid und als bei 60° C. schmelzendes Camphermonochlorid beschriebenen Körper, blosse Gemenge sein dürften und dass das Hauptproduct wohl unter allen Umständen das vom Vf. beschriebene bei 155—155,5° C. schmelzende Campherdichlorid ist. Bringt man gleiche Mol. Campher und Phosphorchlorid zur Einwirkung, so erhält man es gemengt mit unverändertem Campher. Wendet man einen grösseren Ueberschuss von Phosphorpentachlorid an und erwärmt, so mischen sich Chlorsubstitutionsproducte bei. Wenn die Reaction unter Erwärmen ausgeführt wird, tritt zudem theilweise Abspaltung von Salzsäure ein, unter Bildung einer chlorärmeren Verbindung als, $C_{10}H_{16}Cl_2$. Aus derartigen Gemengen konnte durch fractionirtes Umkrystallisiren die Isolirung der einzelnen Bestandtheile nicht erzielt werden. Camphermonochlorid, $C_{10}H_{15}Cl$ konnte weder aus den Producten, welche direkt mittels Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher unter Erwärmung entstehen, noch aus denen, welche aus reinem Campherdichlorid unter Abspaltung von Salzsäure durch Erhitzen mit Wasser oder Anilin erhalten werden, isolirt werden. (Wien. Anz. 1880. 71—72. [8.*] April. Wien. Lieber's Labor.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

J. Stoklasa, *Chemische Untersuchungen im böhmischen Mittelgebirge.* Anknüpfend an seine früheren Untersuchungen (S. 138) berichtet Verf. ausführlich über die Untersuchung von Priesener Mergel- und Thonarten, die ein interessantes Bild der allmäligen Umwandlung der ersteren in letztere unter dem Einflusse der Atmosphärilien liefern. Vf. beobachtete zwei verschiedene Arten Priesener Thone: einen blaugrauen, plastischen mit 5—12 p. c. CaO und 1—8 p. c. CO_2 und sodann einen gelbbraunen lösartigen Diluvialthon mit 6—18 p. c. CaO und 2—9 p. c. CO_2. Die allmälige Umwandlung des Mergels in plastischen Thon lässt sich an den Resultaten der vom Vf. mitgetheilten Analysen eines unverwitterten Mergels vom Pfaffenberg, dann eines nur zum Theil verwitterten, aber bereits leicht zerfallenden Mergels und endlich eines durch vollständige Verwitterung entstandenen Thones leicht verfolgen. (Listy chem. **4**. 135—38. Febr.)

S. L. Penfield, *Zusammensetzung des Childronits.* (Sill. Amer. Journ. [3.] **21**. 315 bis 17. April.)

P. Hautefeuille, Ueber zwei neue *Natrium-Silicotitanate.* Vf. erhielt, als er 2 Aeq. Kieselsäure bei Rothgluth auf wolframsaures Natron, welches man vorher mit 1 Aeq. titansaurem Natron zusammen geschmolzen hatte, einwirken liess, zwei krystallinische Salze: $4SiO_2, 5TiO_2, 2NaO$ und $3SiO_2, 2TiO_2, NaO$. (C. r. **90**. 868—70. [12.*] April.)

P. Hautefeuille, Gleichzeitige *künstliche Darstellung von Feldspath und Quarz.* Statt mit Wolframaten und Vanadaten kann man auch mit Phosphaten diese Mineralien erzeugen. Die verschiedensten Phosphate bringen die Kieselsäure zum Krystallisiren. Vf. erhielt hierbei, wie G. ROSE mit Phosphorsalz, Krystalle von Form und Dichte des Tridymits. Natrium- und Kaliumphosphat mineralisiren die Silicoaluminate. Kalium-Silicoaluminat krystallisirt nach anscheinender Lösung bei 1000° in Formen des Adulars. Die gleichzeitige Bildung von Quarz und Feldspath gelingt mit Phosphaten nicht, wohl aber nach Zusatz einer fluorhaltigen Substanz, wodurch sich die Reactionstemperatur erniedrigt. (C. r. **90**. 830—31. [5.*] April.)

W. J. Comstock, Zusammensetzung des *Uranits von Branchville*, Conn. (Sill. Amer. Journ. [3.] **19**. 220—21. März.)

F. v. Lepel, *Pflanzenfarbstoffe als Reagentien auf Magnesiumsalz.* Nicht nur Alkannaroth wird durch Mg-salze modificirt (vgl. d. vor. Notiz), sondern auch andere Farbstoffe. Vf. giebt nähere Mittheilungen über 1. *Blüthen:* Georgina (violet), Antirrhinum majus (roth), Aesculus Hippocastanum (roth), Hyacinthe (blau), Viola odorata (blauviolett), Primula farinosa (violet), Rhododendron (rothviolet), Aster (blau). — 2. *Wurzeln:* Beta vulgaris (roth). — 3. *Früchte:* Sambucus niger (roth). (Ber. Chem. Ges. **13**. 12. April. [März.] Wiek bei Gutzkow.)

F. v. Lepel, *Der Alkannafarbstoff*, ein neues *Reagens auf Magnesiumsalze.* Das Absorptionsspektrum einer Lösung von Alkannaroth wurde durch Zusatz von Magnesiumsalz ausserordentlich stark und sehr in die Augen fallend beeinflusst. Vf. machte hierüber nähere Angaben unter Beifügung von Zeichnungen, und begründet dadurch eine neue Methode, das Magnesium leicht und sicher nachzuweisen. Er hat dieselbe mit gutem Erfolge angewendet für Aschen, Zucker, Stassfurter Salze, Harn etc. — Ueber die Farbenänderungen der Farbstoffe durch andere Metallsalze, z. B. Fe, Cu, Pb, U, behält er sich weitere Mittheilungen vor. (Ber. Chem. Ges. **13**. 763—66. 12. April. [März.] Wieck bei Gutzkow.)

A. Houzeau, *Bestimmung des Schwefels in Pyriten* auf gravivolumetrischem Wege. 1 g Pyrit wird mit einem Gemenge aus 4 g Kaliumnitrat und 3 g Natriumcarbonat im Platintiegel aufgeschlossen, die Masse mit Wasser aufgenommen, filtrirt und das Filtrat auf 500 ccm verdünnt. Dann nimmt man 10 ccm heraus, säuert mit einigen Tropfen Essigsäure an und bestimmt die Schwefelsäure mittels des Gravivolumeters (**79**. 476). Die Resultate stimmten sehr gut mit einander überein, waren aber niedriger als die durch Gewichtsanalyse erhaltenen. Eine nähere Untersuchung ergab, dass der schwefelsaure Baryt im letzteren Falle aus eisenhaltiger Lösung, wie bekannt, eine geringe Menge Eisen mit niederreisst. Vf. empfiehlt seine Methode als sehr rasch und bequem auszuführen. (C. r. **90**. 870—72. [12.*] April.)

Naylor, *Volumetrische Bestimmung der Arsensäure.* Bei der Einwirkung von Jod auf arsenige Säure in kochender wässeriger Lösung entsteht durch Zersetzung des Wassers einerseits Arsensäure, andererseits Jodwasserstoff. Durch Concentration der Flüssigkeit bis zu einem gewissen Punkte wird der Process wieder rückläufig gemacht, indem die Jodwasserstoffsäure die Arsensäure zu arseniger Säure reducirt und Jod frei wird. Auf diese letztere Thatsache gründet Vf. eine Methode zur volumetrischen Bestimmung der an Natron gebundenen Arsensäure. Er lässt nämlich concentrirte Jodwasserstoffsäure, mindestens 20 p. c. enthaltend, oder der Bequemlichkeit halber eine mit Salzsäure versetzte Jodkaliumlösung auf das arsensaure Salz einwirken und titrirt das Jod, so wie es frei wird, mit unterschwefligsaurem Natron. Es ist wesentlich, dass dies sofort geschehe, weil sonst die Reduction der Arsensäure nicht vollständig geschieht. In dieser Weise kann die Arsensäure auch neben viel arseniger und neben Phosphorsäure bestimmt werden, nur geht im letzteren Falle die Reduction der Arsensäure etwas langsamer vor sich. (Pharm. Journ. and Trans.; Arch. Pharm. [3.] **16**. 312. 16. April.)

T. Bayley, Ueber die *Reflexion des Kupfers* und über die *colorimetrische Bestimmung des Kupfers* durch das *„Reflexions-Cuprometer“*. Vf. hat beobachtet, dass das vom metallischen Kupfer reflectirte Licht alle Elemente des weissen Lichtes enthält, dass aber die Gegend des Spektrums an der rothen Seite der D-Linie intensiver ist, als im Reflexionsspektrum einer weissen, gleich stark beleuchteten Fläche. Das durch eine verdünnte Lösung eines Kupfersalzes gehende Licht entbehrt die Strahlen, welche das Reflexionsspektrum im Ueberschusse hat. Daraus folgt, dass, wenn man eine Kupferoberfläche durch eine hinreichend dicke Schicht einer Kupferlösung betrachtet, das Metall silberweiss erscheint in Folge der Absorption derjenigen Strahlen, welche das Kupfer roth machen. Hierauf beruht das *Reflexions-Cuprometer*. Das Licht des Himmels wird durch einen Kupferspiegel durch zwei verticale Röhren reflectirt, welche am unteren Ende durch Glasplatten geschlossen sind. Die Lichtbündel werden durch zwei Linsen auf Seidenpapier concentrirt, welches mit Glycerin benetzt ist. Die Höhe der Flüssigkeit in der Röhre kann regulirt werden. Eine Normallösung, welche durch Auflösen von 1 g Kupfer in Salpetersäure unter Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure und Verdünnung auf einen Liter hergestellt wird, dient zur Vergleichung. Dieselbe giebt in einer Höhe von 8,01 cm ein silberweisses Bild im Reflector. Eisen schadet nicht, wenn es als Oxydul vorhanden ist. Der Apparat wird gefertigt von Jackson, 65 Barbican. (Chem. News. **41**. 170. 9. [1.*] April. London. Chem. Soc.)

Fr. Muck, Ueber *Aschenbestandtheile in Steinkohle und das Einäschern überhaupt.* (Z. f. analyt. Chem. **19**. 131—39. Anfang April. [Dec. 1879.] Bochum.)

T. Tattersall, *Reactionen einiger Alkaloide.* 1. *Delphinin.* Man reibe eine kleine Menge desselben mit Aepfelsäure zusammen, versetze mit 6 Tropfen conc. H_2SO_4 u. mische. Die anfangs orange Farbe wird rosa und allmälig lebhafter, mit einem prachtvoll violetten Hofe umgeben. Nach einigen Stunden geht die Färbung in Blauviolet, zuletzt in Ultramarinblau über. — 2. *Morphin*, mit conc. H_2SO_4 und einem Krystall von Na_3AsO_4 gemischt, wird erst schmutzigviolet, dann dunkel meergrün, worauf Dämpfe entweichen, und ein flüchtiges Dunkelgrau erscheint. — 3. *Papaverin* und *Codeïn* geben gleichfalls charakteristische Farbenreactionen; s. **79**. 694. (Chem. N. **41**. 63. 6. Febr.)

G. Kerner, Ueber die Prüfung des *schwefelsauren Chinins auf fremde Chinaalkaloide.* (Arch. Pharm. [3.] **16**. 186—205. Mitte März. [Oct. 1879.] Frankfurt a. M.).

V. Wartha, Beiträge zur *Untersuchung des Weines.* 1. Nachweis von Rosanilinverbindungen im Rothweine. 2. Nachweis und Bestimmung der schwefligen Säure im Weine. (Ber. Chem. Ges. **13**. 657—62. 12. April. [22. März.] Pest.)

R. Böttger, Ueber Bödecker's *höchst empfindliche Methode der Albuminnachweisung im Harn.* Dieselbe besteht darin, dass man den auf Eiweiss zu prüfenden Harn mit Essigsäure schwach ansäuert, dann demselben einige Tropfen Ferrocyankaliumlösung hinzufügt und schwach erwärmt. Es entsteht, selbst beim Vorhandensein von nur äusserst geringen Mengen von Albumin, sofort eine Trübung und beim Hinstellen in kurzer Zeit eine flockige Ausscheidung. Die vom Vf. angestellten Versuche sprechen in der That für die ausserordentliche Empfindlichkeit dieser Eiweissprobe und berechtigen zu dem Ausspruche, dass bei der Nachweisung von Albumin im Harn diese Probe in erster Linie zu berücksichtigen

sei, insbesondere wenn es sich um zweifelhafte Resultate mit anderen Agentien handelt. (Pol. Notizbl. **35**. 96. Ende März.)

Hugo Bornträger, *Schneller Nachweis der Aloë in Elixiren, Liqueuren und im Biere.* Man schüttelt mit dem doppelten Volum Benzin, giesst letzteres ab, fügt einige Tropfen Ammoniak zu und erwärmt. Ist Aloë vorhanden, so färbt sich das Ammoniak sofort schön violetroth; die Farbe verschwindet auf Zusatz einer Säure, erscheint aber nach Abstumpfung mit Alkali wieder. Tritt keine Rothfärbung des Ammoniaks ein, so ist jedenfalls Aloë entweder ganz abwesend oder nur in sehr geringen Mengen vorhanden. (Z. f. anal. Chem. **19**. 165—67. Anfang April. [18. Nov. 1879.] Carlsruhe.)

Ueber das Hypochlorin und die Bedingungen seiner Entstehung in den Pflanzen,

von

Pringsheim.

(Fortsetzung.)

Es erscheint somit als das einfachste, die Störung der Hypochlorin-Reaction durch Wärme und das Ausbleiben der krystallisationsfähigen Ausscheidungen beim blossen Erwärmen der grünen Gewebe darauf zurückzuführen, dass der eigenartige Stoff in dem Hypochlorin-Gemenge, welcher seine krystallinische Erstarrung verursacht, durch warmes Wasser in den Chlorophyllkörpern zerstört oder gelöst wird, oder auch mit den heissen Wasserdämpfen sich verflüchtigt.

Vf. glaubt das letztere. Diesem mikroskopischen Verhalten der Chlorophyllkörper beim Erwärmen und obiger Auffassung entsprechen nämlich einige Versuche, welche er eben in der Voraussetzung, dass das Hypochlorin ein flüchtiger Stoff ist, angestellt hat, um denselben im Grossen durch Destillation grüner Gewebe mit überhitzten Wasserdämpfen für die chemische Analyse darzustellen.

In der That gelingt es auf solchem Wege, aus den grünen Theilen ganz verschiedener Pflanzen — auch bei solchen, die in den betreffenden Geweben kein bekanntes specifisches ätherisches Oel besitzen — eine geringe Menge eines gleichartigen ätherischen Oeles zu gewinnen, welches aus seiner Lösung in Aether sich in farblosen mikroskopischen Krystallen abscheidet, die die Gestalt kleiner, gekrümmter, isolirter, dendritisch verzweigter Nadeln annehmen und den Hypochlorin-Nadeln, wie sie auf mikrochemischem Wege in den Zellen aus dem Hypochlorin-Gemenge sich abscheiden, auffallend ähnlich sind.

Namentlich in den Fällen, in welchen die Hypochlorin-Nadeln im Innern der Zellen isolirt und völlig entfärbt auftreten oder ebenfalls kleinere, dendritische Aggregate bilden, ist die Uebereinstimmung eine überraschende. Vf. kann jedoch über diese Destillations-Versuche im Grossen und die hierbei gewonnenenProducte erst später berichten; hier führt er sie hauptsächlich nur an, um auf den wahrscheinlichen Zusammenhang ihrer Resultate mit den Veränderungen hinzuweisen, welche die Chlorophyllkörper anatomisch erleiden, wenn sie in Wasser erwärmt oder heissen Wasserdämpfen ausgesetzt worden sind.

Für die Annahme nun, dass das Hypochlorin ein flüchtiger Stoff ist, und dass in dem durch Salzsäure darstellbaren Hypochloringemenge neben diesem noch ein zweites nicht flüchtiges Oel vorhanden ist, spricht endlich auch noch das Verhalten der bereits gebildeten Hypochlorin-Massen gegen Wärme.

Wenn man nämlich grüne Pflanzengewebe, in denen zuerst durch Salz-

säure das Hypochlorin-Gemenge ausgeschieden wurde und in denen es bereits die Formen von krystallinischen Massen, Schuppen oder Nestern, angenommen hat, nachher mit Wasser kocht oder den Wasserdämpfen aussetzt, so verlieren diese Ausscheidungen nach und nach ihren krystallinischen Charakter und verwandeln sich, bei genügender Dauer der Einwirkung, in rein-sphärische Oeltropfen, die dann unveränderlich und in der Wärme beständig sind und anstatt der früheren, rostfarbigen Tinktion der Hypochlorin-Massen mehr oder weniger chlorophyllgrüne Farbentöne annehmen, indem sie erst zu olivengrünen, dann zu blau- oder gras-grünen Tropfen sich umwandeln.

Wenn aus dem Hypochlorin-Gemenge aber bereits lange Nadeln und Fäden ausgeschieden waren, so scheint die Verflüchtigung schwieriger zu sein, jedoch auch diese Formen werden von den heissen Wasserdämpfen, wenn man die Destillation nur längere Zeit fortsetzt, angegriffen.

Nach den hier mitgetheilten anatomischen Thatsachen ist daher die Zusammensetzung der Chlorophyllkörper complicirter, als es nach den bisherigen Darstellungen erschien.

Die Existenz von Oel in ihnen ist kein auf wenige Pflanzen beschränkter Ausnahmefall — hier als Ersatz für fehlende Stärke — oder gar, wie Einige wollten, ein pathologischer Zustand, sondern ist allgemein verbreitet und mit der Function der Chlorophyllkörper wesentlich verknüpft. Zugleich ist in diesem Oel das Hypochlorin enthalten, jene farblose, flüchtige und bei der Abscheidung aus den Chlorophyllkörpern krystallisationsfähige Substanz, welche als constanter Begleiter des Chlorophylls in allen Chlorophyllkörpern vorhanden ist, die im Lichte entstanden sind.

Ferner geben die Erscheinungen, welche die Trennung des Oeles von der Grundsubstanz begleiten, auch Aufschluss über die von den Anatomen bisher nicht beachtete feinere Structur des Chlorophyllkornes und über die räumliche Vertheilung des Oeles zwischen den festen Bestandtheilen seiner Grundsubstanz.

Während die Chlorophyllkörper der unverletzten Zelle, abgesehen von dem sporadischen oder temporären Auftreten isolirter und begrenzter Stärkeeinschlüsse — wenn man einzelne noch wenig untersuchte Fälle wie z. B. den allgemeiner bekannten bei Bryopis ausnimmt — gemeiniglich nur den Eindruck homogener Körper machen, welche aus gleichartiger, grüner Substanz zu bestehen scheinen, geben sie sich, wenn ihnen das Hypochlorin und das Oel durch Verflüchtigung und Salzsäure entzogen wird, als Hohlkörper zu erkennen, deren Höhlungen vom Oel erfüllt sind.

Das Gerüste der festen Substanz, welches die entölten Chlorophyllkörner zeigen, kann zwar nach Pflanzenart und Alter der Gewebe in seinen Formen untergeordnete Modificationen aufweisen, namentlich wo bei höherer Temperatur durch Quellung von Stärkeeinschlüssen seine Gestalt beeinflusst wird; stets aber tritt die allgemeine Structur des Chlorophyllkornes als eines porösen Körpers, in dessen Poren das Oel angesammelt ist, hierbei unverkennbar hervor. Seine festen Rückstände stellen immer, wenn das Korn nicht durch völlige Sprengung schon in einzelne Schalenstücke zerfallen ist, mehr oder weniger deutliche, häufig ungemein zierliche Hohlkörper mit durchbrochener Hülle dar, welche letztere alle möglichen Formen eines netzartigen Balkengerüstes annehmen kann.

Am deutlichsten, völlig regelmässig, charakterisch und immer gleichartig zeigen sich diese Formen, wenn die extreme Wirkung der Wärme vermieden und der Vorgang der Entölung sorgsam geleitet wird.

Das richtige Verfahren muss hierbei für jeden Fall besonders ermittelt werden, da es von dem jedesmaligen Entwickelungszustande der Chlorophyll-

körper, namentlich von dem Grade der Ausbildung ihrer Stärkeeinschlüsse beeinflusst wird. Es ist aber immer leicht erreichbar, wenn man nur die Höhe der Temperatur und die Dauer ihrer Wirkung den gegebenen Verhältnissen anpasst. Die Gewebe müssen je nach ihrer Beschaffenheit eine viertel bis eine halbe Stunde den Dämpfen von siedendem Wasser ausgesetzt, oder etwa eine halbe Stunde in Wasser von 50 bis 80°C. erwärmt werden und dann mindestens ein bis zwei Tage in verdünnter Salzsäure liegen. Ein günstiger Concentrationsgrad für die Salzsäure ist ein Volumen Salzsäure auf vier Volumina Wasser. Sie können übrigens später ohne jede Veränderung Wochen und Monate lang in der verdünnten Salzsäure liegen bleiben, und die Structur der Chlorophyllkörner gewinnt hierbei sogar oder verliert doch nichts an Schärfe. Wenn die Chlorophyllkörper wenig oder gar keine Stärke enthalten, können die Gewebe auch vor der Behandlung mit Salzsäure ohne Schaden, sogar mit Vortheil, kurze Zeit, etwa eine halbe Stunde, in Wasser gekocht werden. In vielen Fällen ist das umgekehrte Verfahren — erst Behandlung mit Salzsäure, dann Einwirkung von Wasserdämpfen — noch wirksamer.

Indem bei dieser Behandlungsweise das Oel aus den Chlorophyllkörnern austritt, zeigen diese jetzt bei allen Pflanzen sich deutlich, gleichsam in eine dichtere und weichere Masse differenzirt, und gewinnen ein schwammförmiges Aussehen. Die Orte der weichen Substanz, welche die Maschen eines Netzes bilden, aus welchem die dichtere Substanz besteht, erscheinen bald als wahre Höhlungen, aus denen das Oel ausgetreten ist.

So erscheint schliesslich das ganze Korn wie siebförmig durchbrochen und macht nahezu den charakteristischen Eindruck einer regelmässigen Siebplatte, oder zeigt doch in den Fällen, wenn die siebförmige Durchbrechung nicht ganz scharf hervortritt, eine schwammförmig poröse Beschaffenheit, die an die Substanz-Differenzirungen erinnert, welche bei manchen Zuständen der Zellkerne eintreten.

Die Constanz und Gleichmässigkeit, mit welcher dieser schwammförmig poröse Bau bei vorsichtiger Behandlung bei allen Chlorophyllkörpern hervorgerufen wird, erweist ihn als die normale Structur derselben. Die festen Bestandtheile bilden das Gerüste, das Oel und der in demselben gelöste Chlorophyllfarbstoff durchtränken dasselbe und füllen seine Poren aus.

Unmöglich könnte diese übereinstimmende Structur und diese bestimmte Gestaltung der festen Bestandtheile in allen Chlorophyllkörpern jedesmal gleichmässig hervortreten, wenn diese Differenzirung und Vertheilung der festen und flüssigen Bestandtheile nicht auch schon normal im Chlorophyllkorne ausgesprochen wäre. Nur die völlige Durchtränkung mit Oel lässt dasselbe im normalen Zustande homogen erscheinen, und die Lösung des Chlorophyllfarbstoffes im Oele ist zugleich die Ursache, warum das Absorptionsspektrum der Chlorophyllkörper und der grünen Blätter gegen das Absorptionsspektrum der alkoholischen und ätherischen Chlorophylllösungen nach dem rothen Ende hin verschoben erscheint.

Denn das Oel und das Hypochlorin, welches die Chlorophyllkörper enthalten, sind, wie jede Beobachtung unter dem Mikroskope zeigt, kräftige Lösungsmittel des Chlorophyllfarbstoffes und bestimmen zugleich — wie andere Lösungsmittel auch — den Farbenton und das Absorptionsspektrum der Chlorophyllösung, und hierauf beruhen auch die verschiedenen Farbenerscheinungen, die man unter dem Mikroskope bei der Trennung der Bestandtheile des Chlorophyllkornes an den austretenden Tropfen und dem zurückbleibenden festen Gerüste wahrnehmen kann. Der Farbstoff theilt sich hierbei

selbstverständlich unter die geschiedenen Bestandtheile nach ihrem Mengen-Verhältnisse und nach seiner Löslichkeit in ihnen.

Ueberall ist es auch bei diesen Trennungen leicht ersichtlich, dass der Chlorophyllfarbstoff ein einheitlicher und kein zusammengesetzter Farbstoff ist; aber es können auch hier ähnliche Erscheinungen eintreten, wie bei der sogen. Fremy'schen Zerlegung des Chlorophyllfarbstoffes in seine Componenten. Vf. hat das Irrthümliche in dieser Auffassung schon in seiner ersten Abhandlung (1874) über das Chlorophyll weitläufig auseinander gesetzt. Hier wird es genügen, um die gleichen Missverständnisse der Farbenerscheinungen bei der Hypochlorin-Reaction von vornherein auszuschliessen, noch kurz darauf aufmerksam zu machen, dass die Chlorophyllkörper in den Geweben, ebenso wie Chlorophylllösungen, bei Behandlung mit Salzsäure noch vor jeder Scheidung der festen und flüssigen Bestandtheile eine Aenderung ihres Farbentones erfahren und einen goldgelben Ton annehmen. Bei der nachfolgenden Verdrängung des Hypochlorins und des Oeles wird der grösste Theil des Farbstoffes von diesen Lösungsmitteln mitgerissen, und diese gewinnen hierdurch bei der starken Concentration desselben in den sich abscheidenden Tropfen die tiefe röthlichbraune Farbe, welche die Reaction so leicht kenntlich macht, während das feste Gerüste mehr oder weniger mit den grasgrünen oder mehr bläulichen Nuancen des Chlorophylls zurückbleiben und schliesslich nur schwach gefärbt oder ganz farblos erscheinen kann. (Schluss folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Zusammenstellung der Analysen der fossilen sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe, von C. Zincken.

Namen	Fundorte	Analyse					Autor
		Kohl.-stoff	Wass.-stoff	Sauer-stoff	Asche	Schwef.	
Dopplerit	Aussee	53,94	5,29	38,06			Mühlberg
„	„	56,46	5,48	38,06			—
Bernardinit	Bernardino in Californien	64,46	8,75	22,80			Stillmann
				3,87 HO			
Jaulingit	Jauling	70,89	7,93	21,17			Ragsby
„	„	77,97	10,14	11,89			—
Pechtorf	Vechelde Braunschweig .	71,12	8,90	13,02	6,92		C. Engler
Wheelerit	Narimiento, Kreideformation	72,87	7,88	19,59			Loew
Bernstein	Rothbrauner = Schraufit, Libanon, Kreide . .	72,22	8,73	19,05		0,56	K. John
„	Gelbbrauner, Libanon, Kreide	80,75	10,02	9,23			K. John
„	Zwischen Höflein u. Kitzendorf	72,90	8,71	18,39			—
„	Dom. Illischestu bei Wamma, Bukowina . . .	73,81	8,82	17,37			Schröckinger
„	Podhorodgysce bei Lemberg, Galizien . . .	75,00	9,03	13,97	0,007		D. Arich
„	do. do. do.	73,67	8,98	17,89		0,042	—
„	Missun Mähren . .	75,33	8,89	17,78	0,015		D. Arich
„	Spandau . . .	76,42	10,31	13,27			Streng
„	Skuc in Böhmen; Pläner .	76,80	8,33	14,87	0,035		D. Arich
„	Ostsee	78,96	10,51	10,52			Schrötter
„	Angeblicher, Span. Pr. Terruel, Kreide . .	75,86	9,36	14,3	0,49		M. Albrecht
Bombiccit	Castel nuovo im Arnothale	74,36	10,7	14,17			Bechi
Anthrakoxen	Kladno, Steinkohlenformation	76,63	6,63	16,77	8,19		Fleck
Ambrit	Neuseeland . . .	76,55	10,58	12,78			Hauer
Retinit	Bovey-Thracey Schottland	76,86	8,74	14,39			Johnston
Skleretinit	Wigan England . .	77,05	8,99	10,28			Mallit

Namen	Fundorte	Analyse					Autor
		Kohl.-stoff	Wass.-stoff	Sauer-stoff	Asche	Schwef.	
(Frisches Fichtenharz)		77,42	9,67	12,91			Schrötter
Retinit (Duxit)	Dux in Böhmen . .	78,25	8,14	13,19	1,94	0,42	Fischer
Psatrit (Hartin)	Oberhard Oesterreich .	78,26	10,92	10,82			Schrötter
Bathvillit	Torbanhill . . .	78,43	11,11	10,46			Williams
Pyropissit	Gerstewitz . . .	68,92	10,30	20.78			Schwarz
„	Zeitz*	74,19	11,46	14,35			Karsten
„	Gerstewitz . . .	79,24	13,13	7,31			Brückner
Kranzit	Lattorf Anhalt . .	79,25	10,41	10,34			Landolt
Tasmanit	Mersey in Tasmanien .	79,34	10,41	4,93		5,32	Church
Walchowit	Walchow in Mähren; Kreide	80,41	10,66	8,93			Schrötter
Retinit	Altenweddingen, Prov. Sachsen	80,80	10,60	6,60			Streng
Pyroretin	Zwischen Salesl u. Proboscht	80,02	9,42	10,56		9,42	Stanick
Retinit	Aussig in Böhmen . .	81,09	9,47	9,44		9,47	Hlasiwetz
Gedanit	„Mürber Bernstein“, Ostseeländ.	81,01	11,41	7,33	0,06	0,25	O. Helm
Reussinit		81,09	9,47	9,44			Rumpf
Siegburgit	Siegburg bei Bonn . .	81,37	5,26	13,37			Lasaulx
„	„ „ „ . .	65,13	7,90	6,95			—
Retinit	Ayka in Ungarn, Kreide	81,59	10,10	6,34	1,87		—
Erdpech	Unbekannt . . .	81,69	9,6	8,8			
do. = Grahamit	Virginien, aus Petroleum entstanden . . .	76,45	7,83	13,46	2,26		Fontaine
Euosmit	Baiersdorf, Thumsenreuth in Bayern . . .	81,89	11,73	6,38	8,4 excl.		Gümpel
Leucopetrit		81,97	11,47	6,56			Rumpf
Köflachit	Lankowitz, Steiermark .	82,23	10,28	7,49	1,90 excl.		Andreasch
Rosthornit	Althofen, Guttaring Oesterr.	84,42	11,10	4,57			Höfer
Copalit	Fossiler Copal; im Thone von Highgatehill . .	85,07	11,04	2,09			Johnston
Spirgatis	Brüsterort bei Hamburg .	86,02	10,93	3,05			—
Albertit	Hilsborough, Neubraunschweig	86,03	8,96	1,97			Wetherill
				2,97 Stickst.			
Middletonit	Middleton . . .	86,43	8,00	5,56			

Von Hartit, Ixolit, Piaucit, Trinkerit, Melanchim, Dinit sind Analysen noch nicht veröffentlicht worden. (B.- und H.-Ztg. 39. 74 u. 75. 27. Febr.)

* Nach Abzug von 28,86 hygroskopischem Wasser und 16,88 Asche der lufttrocknen Substanz

Inhalt: Bayley, T., Reflexion des Kupfers u. colorimetrische Best. dess. 315. — Böttger, R., Empfindliche Methode der Albuminnachweisung im Harn 315. — Bornträger, H., Schneller Nachweis der Aloë in Elixiren, Liqueuren und im Biere 316. — Comstock, W. J., Zusammensetz. des Uranits von Branchville 314. — Deville, H. St. Cl. u. L. Troost, Best. hoher Temperaturen 305. — Fischer, O., u. Ph. Greiff, Synthese des Leukanilins 308. — Fischer, O., u. L. Roser, Amidotriphenylmethan 309. — Fischer, O., u. J. Ziegler; Ein zweites Triamidotriphenylmethan 309. — Friedel, C., u. M. Balsohn, Einw. von Brom auf Diphenylmethan 313. — Griess, P., Neue Art von Ammoniumverbindungen 308. — Hautefeuille, P., Neue Natrium-Silicotitanate 314 Künstliche Darst. von Feldspath nnd Quarz 314. — Houzeau, A., Best. des Schwefels in Pyriten 315. — Kerner, G., Prüfung des schwefelsauren Chinins auf fremde Chinaalkaloide 315. — Köhler, H., Neue Synthese des Phosphenylsulfochlorides 312. — Lepel, F. v., Pflanzenfarbstoffe als Reagentien auf Magnesiumsalz 314; Alkannafarbstoff, ein neues Reagens auf Magnesiumsalze 314. — Liebermann, C., Constitution der Sulfurethane 312. — Lorenz, C., Methylenkaffeesäure, Methylenhomokaffeesäure und die daraus entstehenden Säuren 312. — Michaelis, A. und Cl. Panek, Homologe des Phosphenylchlorides 312. — Miller, W. v., Neue Farbstoffe 308. — Muck, Fr., Ueber Aschenbestandtheile in Steinkohle und das Einäschern überhaupt 315. — Naylor, Volumetrische Best. der Arsens 315. — Penfield, S. L., Zusammensetz. des Childronits 314. — Reimer, C. L., Kenntniss des α-Toluylamids 311; Einw. von Brom auf Benzylaldehyd und Phenylessigsäure 311. — Rosenstiehl, A., Constitut. des Rosanilins u. analoger Farbstoffe 309. — Schreiber, W., o-Chlorbenzparatoluid 311. — Spitzer, F. V., Zur Kenntniss der Camphenchloride 313. — Stebbins, J. H., Neue Azofarbstoffe 308. — Stoklasa, J., Chem. Untersuch. im böhm. Mittelgebirge 314. — Tattersall, T., Reactionen einiger Alkaloide 315. — Wallach, O., Beiträge zur Kenntniss der Thiamide 311. — Wartha, V., Unters. des Weines 315. — Widmann, O., Neue Darstellungsweise von m-Toluidin 305. — Zincken, C., Zusammenstellung der Analysen der fossilen sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe 319.

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

~ ~ ~ ~ ~

№ 21. **Chemisches Central-Blatt.** [..] Mai 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

HARVARD COLLEGE LIBRARY
JUN 17 1880

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Douglas Herman, Ueber die *Verflüchtigung fester Körper im Vacuum.* Versuche mit Phosphor und Schwefel. (Chem. N. **41**. 191—92. 23. [15.*] April. London, Chem. Soc.)

Giorgio Roster, *Bestimmung des Schmelzpunktes organischer Körper.* Von dem zu prüfenden Körper wird eine stecknadelknopfgrosse Menge direct auf das Gefäss eines horizontal liegenden Thermometers in einem eigens construirten kleinen Luftbade erhitzt, welches mit Fenstern versehen ist, durch die man das Schmelzen beobachtet. (Gazz. chim. ital. **10**. 13—16.)

F. Hermann, Ueber das *Problem, die Anzahl der isomeren Paraffine* der Formel C_nH_{2n+2} zu bestimmen. Die Lösung desselben hat Cayley (**75**. 705) versucht. Vf. kündigt an, dass er eine Methode gefunden hat, welche noch in concreter Fassung die Lösung ermöglicht, und berichtigt einen Fehler in C.'s Abhandlung. (Ber. Chem. Ges. **13**. 792. 26. April. [15. März.] Würzburg.)

Julius Thomsen, *Bildungswärme des Ammoniaks.* Vf. fand die Verbrennungswärme des Ammoniaks für 1 Mol. NH_3 = 90650 cal (nach Berthelot [S. 19] = 91300 cal). Da die Bildungswärme des Wassers nach des Vf's. Versuchen 68360 beträgt, so erhält man für die Bildungswärme des Ammoniaks

$$(N,H_3) = \frac{3}{2}.68360—90650 = 11890 \text{ cal.}$$

Für Ammoniak sind demnach folgende Werthe zu benutzen: (N,H_3) = 11890 cal; (NH_3,Aq) = 8440 cal; (N,H_3,Aq) = 20330 cal. Auf Grund dieser berichtigten Zahl rechnet Verf. verschiedene früher für die Oxyde des Stickstoffes und deren Salze erhaltene Werthe um. (Ber. Chem. Ges. **13**. 498—500. 22. [11.] März. Kopenhagen.)

M. M. P. Muir, Ueber das *chemische Gleichgewicht.* (Chem. News **41**. 168—69. 9. [1.*] April. London, Chem. Soc.)

Berthelot, Ueber die *Bildungswärme der Oxyde des Stickstoffes.* Die Kenntniss derselben gewährt insofern ein besonderes Interesse, als die beiden niedrigsten Oxyde unter Absorption, die drei höchsten, vom Stickoxyde an, welches die Rolle eines wahren Radicales spielt, unter Entbindung von Wärme entstehen. Die directe Bestimmung bietet indess grosse Schwierigkeiten dar. Verf. hat deshalb vor einigen Jahren vorgeschlagen, von der Zersetzung des salpetrigsauren Ammoniaks auszugehen, wozu man die Kenntniss der Bildungswärme des Ammoniaks braucht. Nachdem die bis dahin angenommene Zahl +26,7 (Thomsen) vom Vf. neuerdings in +12,2 corrigirt worden ist, müssen alle Zahlen, welche mittels jener Zahl gefunden wurden, umgerechnet werden. Verf. hat indess von dieser Arbeit zunächst abgesehen und eine andere Methode zur Bestimmung der Bildungswärme der Stickstoffoxyde gewählt, mittels deren er seit einiger Zeit beschäftigt ist, die Verbrennungswärme aller noch nicht untersuchten Kohlenwasserstoffe zu bestimmen. Er bedient sich dazu eines kleinen, 200 ccm fassenden Explosionsgefässes aus Stahlblech (*détonateur calorimetrique, Verpuffer*), welches in das Calorimeter gebracht wird. Die Gase werden vorher im richtigen Verhältnisse gemischt und nach der Verpuffung absorbirt und gewogen.

Das Stickoxyd wurde aus Salpetersäure und Eisenvitriol bereitet. Bekanntlich kann man Gemenge aus Stickoxyd und Wasserstoff oder Kohlenoxyd nicht entzünden, doch brennen Aethylen, Schwefelkohlenstoff und, wie Vf. gefunden hat, auch Cyan lebhaft in einer Atmosphäre von Stickoxyd. Indess treten hierbei immer grosse Mengen rother Dämpfe auf, was bei der calorimetrischen Bestimmung störend ist. Man kommt dagegen leicht zum Ziele, wenn man Cyan (oder Aethylen) im theoretischen Verhältnisse mit Stickoxyd mischt und verpufft. Andererseits werden die brennbaren Gase in Sauerstoff verbrannt und die Verbrennungswärme des Cyans (oder Aethylens) in Stickoxyd von der desselben Gases in freiem Sauerstoffe abgezogen, wodurch man die Bildungswärme des Stickoxydes aus den Elementen erhält.

1. *Verbrennung des Cyans in freiem Sauerstoff.*

C_2N (26 g) + O_4 = C_2O_4 + N, entw. : +131,0 und +130,7 cal,

im Mittel +130,9, durch Verpuffung. Hieraus berechnet sich die bei der Verbindung von C (Diamant) mit N absorbirte Wärme:

C_2 (Diamant) + N = C_2N, abs. . . . —36,9.

2. *Verbrennung des Cyans in Stickoxyd.*

$C_2N + 2NO_2 = C_2O_4 + 3N$,

entwickelt: +175,3; +172,9; +175,0; +174,4; +175,3 — im Mittel +174,6, durch Verpuffung. Die Differenz zwischen dieser Zahl und +130,9 (oben) = +43,7 entspricht der Zersetzung von $2NO_2$ in seine Elemente. Hiernach absorbirt: N + O_2 = NO_2 : —21,8 c. Beachtenswerth ist, dass die Bildungswärme der Kohlensäure bei der Verbrennung des Cyans in Stickoxyd (+174,6) fast doppelt so gross ist, als die bei der directen Bildung aus den Elementen (+9,4). Man sieht hieraus, wie ungenau die Grundlagen sind, deren man sich früher zur Berechnung der thierischen Wärme bediente.

3. *Verbrennung von Aethylen in freiem Sauerstoff und in Stickoxyd* im Verpuffer. Die Ausführung war wie oben. Vf. übergeht die Details und theilt nur als Endresultat mit, dass er auf diesem Wege für N + O_2 = NO_2 . . . —21,4 erhielt. Das Mittel aus dieser und der obigen Zahl: 21,6, nimmt Vf. als den richtigen Werth an.

4. *Verbrennung von Kohlenoxyd in freiem Sauerstoff* im Verpuffer.

CO (14 g) + O = CO_2, entw. . . . +33,7 und 34,4.

Mittel +34,0, Detonation bei constantem Volum. Man findet hieraus die Verbrennungswärme für constanten Druck (Essai de Mec. chim. **1.** 115), indem man +0,14 addirt, also = 34,14. Diese Zahl stimmt fast ganz genau mit der überein, welche Vf. früher durch Verbrennung eines Gasstromes in Sauerstoff, +34,09, und auf nassem Wege mittels Ameisensäure, +34,25, erhalten hat.

5. *Verbrennung von Kohlenoxyd durch Stickoxydul.*

CO + NO = CO_2 + N, entw. . . . +44,0; +45,1; +44,1;

Mittel +44,4, durch Verpuffung. Diese Zahl gilt für constantes Volum und constanten Druck. Die Bildung des Stickoxyduls

N + O = NO absorbirt . . . +34,1—44,4 = —10,3.

Favre und Silbermann fanden —8,7, Thomsen —9,2 durch gewöhnliche Verbrennung, eine Methode, die weniger genau ist, als die durch Verpuffung eines vorher in genauem Verhältnisse gemischten Gemenges, wenn es sich um einen Verbrennungsunterhalter handelt, der unter Absorption von Wärme gebildet ist, und von dem man einen Ueberschuss braucht, der selbst an der Verbrennung theilnehmen kann. Vf. betrachtet daher den Werth —10,3 als richtiger und macht noch darauf aufmerksam, dass die bei der Bildung von Stickoxyd absorbirte Wärmemenge —21,6 fast genau das Doppelte von der obigen ist.

Mit Hülfe dieser Zahlen und der von dem Vf. über die Umwandlung von Stickoxyd in salpetrige Säure, Untersalpetersäure und Salpetersäure gefundenen berechnen sich folgende Tabellen, welche der Wahrheit sehr nahe kommen dürften.

I. *Thermische Bildung der Oxyde des Stickstoffes*.*

Stickoxydul: N + O = NO Gas . . . —10,3.
Stickoxyd: N + O_2 = NO_2 Gas . . . —21,6.
Salpetrige Säure: N + O_3 = NO_3 Gas . . . —11,1; gelöst —4,2.
Untersalpetersäure: N + O_4 = NO_4 Gas . . . —2,6; flüssig +1,7.
Salpetersäure: N + O_5 = NO_5 Gas . . . —0,6; flüss. +1,8; fest +5,9; gelöst +14,3.

* Alles nach des Vf's. eigenen Messungen. Ist eine Verbrennung gegeben, welche für 8 g gebundenen Sauerstoff Q cal entwickeln würde, so giebt dieselbe, wenn sie durch verdünnte Salpetersäure bewirkt wird Q, vermindert um folgende Werthe unter Bildung von:
NO_4 Gas: —16,9; NO_3 Gas: —12,7; NO_2: —12,0; NO: —6,1; N: —2,8; NH_3O_2 gelöst: —16,4. NH_3 gelöst: —12,1; NO_6 Am gelöst: —10,5.

Säurehydrat: $\{ N + O_5 + HO$ flüss. $= NO_6H$ Gas . . —0,1; flüssig + 7,1; fest + 7,7; gelöst + 14,3.
$N + O_6 + H = NO_6H$ Gas . . +34,4; flüssig + 41,6; fest + 42,2; gelöst +48,8.
Ammoniak: $N + H_3 = NH_3$ Gas . . +12,2; gelöst +21,0.
Oxyammoniak (Hydroxylamin): $N + H_3 + O_2 = NH_3O_2$ gelöst . . . +19,0.
Cyan: C_2 (Diamant) + N = C_2N Gas . . . +37,3.

II. *Nitrate.*

Salpetersaures Kali: $N + O_6 + K$	+118,7
„ Natron: $N + O_6 + Na$	+110,6
„ Ammoniak*: $N_2 + O_6 + H_4$	+ 87,9
„ Strontian: $N + O_6 + Sr$	+109,8
„ Kalk: $N + O_6 + Ca$	+101,2
„ Bleioxyd: $N + O_6 + Pb$	+ 52,8
„ Silberoxyd: $N + O_6 + Ag$	+ 28,7
Salpetersäure-Aethyläther: $C_4 + H_5 + N + O_6$	+ 52,4
Nitroglycerin: $C_6 + H_5 + N_3 + O_{18}$	+ 96,4
Nitrobenzol: $C_{12} + H_5 + N + O_4$	+ 4,2
Dinitrobenzol: $C_{12} + H_4 + N_2 + O_8$	+ 12,7

III. *Ammoniaksalze.*

Ammonium-Chlorhydrat: $Cl + H_4 + N$	+ 76,7
„ Bromhydrat: Br Gas $+ H_4 + N$	+ 71,2
„ Jodhydrat: J Gas $+ H_4 + N$	+ 56,0
„ Sulfhydrat: S_2 Gas $+ H_4 + N$	+ 42,4
„ Nitrit: $N_2 + H_4 + O_4$**	+ 64,8
„ Nitrat: $N_2 + H_4 + O_6$	+ 87,9
Oxyammoniak-Chlorhydrat: $Cl + H_4 + N + O_2$	+ 70,8
Ammonium-Oxalat: C_4 (Diam.) $+ H_8 + N_2 + O_8$	+272,4
Oxamid: C_4 (Diam.) $+ H_4 + N_2 + O_4$	+140,0

(C. r. **90**. 779—85. [5.*] April. Paris.)

4. Organische Chemie.

Hans Jahn, Studien über die *Zersetzung einfacher organischer Verbindungen durch Zinkstaub.* Es hat sich ergeben, dass bei der *Destillation der Alkohole* über Zinkstaub, der auf 330° bis 350° C. erhitzt wurde, die höheren Alkohole — vom Aethylalkohole aufwärts — in das entsprechende Olefin und Wasserstoff gespalten werden. Der *Methylalkohol* zerfällt, wenn man von geringen Mengen von Grubengas absieht, unter denselben Bedingungen glatt in Kohlenoxyd und Wasserstoff. Die analoge Zersetzung des *Aethylalkoholes* in Grubengas, Kohlenoxyd und Wasserstoff geht erst bei bedeutend höherer Temperatur — bei dunkler Rothgluth — vor sich. Auf Grund dieser Zersetzungen, die

---

* Sarrau und Vieille haben in ihren nicht publicirten Untersuchungen über die Detonation des Schiesspulvers, rein oder mit Ammoniumnitrat gemischt, die Verbrennungswärme des letzteren: +89,0 (statt 87,9) gefunden, was wohl als eine indirecte Bestätigung gelten kann. Aus der Zahl 87,9 berechnet sich für die vier möglichen und realisirbaren explosiven Umwandlungen dieses Salzes:

$NO_6NH_4 = N_2O_2 + 2H_2O_2$ flüssig entw	+29,5
„ $= N_2 + O_2 + 2H_2O_2$ flüssig entw	+50,2
„ $= {}^3/_2 N + {}^1/_2 NO_4 + 2H_2O_2$ flüssig entw.	+48,8
„ $= N + NO_2 + 2H_2O_2$ flüssig entw.	+28,5
„ $= {}^2/_5 NOH + {}^8/_5 N + {}^{18}/_5 HO$ flüssig entw.	+53,0

Die letzte Reaction erfolgt nach Millon und Reiset bei 160° unter dem Einflusse von Platin.

Für geschmolzenes Salz und Wasserdampf müssen diese Zahlen um etwa 15 cal vermindert werden, wenn man annimmt, dass $2H_2O_2$ beim Verdampfen —20,0, und NO_6Am beim Schmelzen dieselbe Menge wie NO_6K oder NO_6Na absorbiren. Die einfache Dissociation, welche bei der Darstellung von Stickoxydul eine gewisse Menge des Salzes erleidet:

NO_6NH_4 fest $= NO_6H$ Gas $+ NH_3$ Gas absorbirt: —35,5.

Dies ist der Typus einer multiplen Zersetzung einer explosiven Substanz.

** Zersetzungswärme des Ammoniumnitrites

$NO_4NH_4 = N_2 + 2H_2O_2$ flüssig: +138—64,8 = +73,2.

Verf. fand zuerst Zahlen zwischen 76 und 80, Thomsen neuerlich 71,7. Doch bieten alle diese Zahlen, wie erwähnt, nicht die genügende Garantie.

darauf hinweissen, dass die Bindung des Kohlenstoffes und des Sauerstoffes eine sehr feste sein muss, wird angenommen, dass die Zersetzung der höheren Alkohole keine einfache Reduction zu den gesättigten Kohlenwasserstoffen sei, aus denen dann unter Wasserstoffabspaltung die Olefine entstehen würden, sondern dass in der ersten Phase des Processes der Alkohol in das Olefin und Wasser gespalten werde, und dass der in den Gasen nachgewiesene Wasserstoff einer Reduction des entstandenen Wasserdampfes durch den Zinkstaub seine Entstehung verdanke. Da bei der Zersetzung der beiden isomeren *Propylalkohole* dasselbe Propylen, $CH_2 = CH-CH_3$ entsteht, so muss man annehmen, dass das Alkoholhydroxyl dem benachbarten Kohlenstoffatome das zweite Wasserstoffatom entnimmt, dessen es zur Wasserbildung benöthigt. (Wien. Anz. 1880. 73—74. [15.*] April. Wien. Ludwig's Labor.)

Felix Masino, Ueber *einige Verbindungen der Myristinreihe.* Myristin, aus Muscatnusspulver gewonnen, besass nicht den von PLAYFAIR angegebenen Schmelzpunkt 31°, sondern 55°, die hieraus gewonnene Myristinsäure 53,4°. Aus letzterer wurde *Myristanilid* (glänzende Schüppchen, Schmelzp. 102°) und *Myristamid* (feine seideartige Nadeln v. Schmelzp. 84°) dargestellt. — Myristinsäure wurde im Sonnenlicht bei 100° mit Chlor behandelt und das Product mit alkoholischem Kali bei 160—180° zerlegt. Die neue Säure, welche durch fractionirte Fällung ihres Natronsalzes mit $BaCl_2$ möglichst gereinigt wurde, schmolz bei etwa 12° und gab mit Schwefelsäure und Zucker die Pettenkofer'sche Reaction, dürfte daher wohl die erwartete *Myristolsäure*, $C_{14}H_{24}O_2$ darstellen. In ätherischer Lösung absorbirte sie die für $C_{14}H_{24}Br_4O_2$ berechnete Menge Brom. Durch Abdampfen der bromirten ätherischen Lösung wurde eine in Wasser unlösliche, gelbbraune Flüssigkeit erhalten, welche 41,3 p. c. Brom, also die für $C_{14}H_{22}Br_2O_2$ berechnete Menge enthielt. Es war daher anzunehmen, dass sich beim Verdampfen aus $C_{14}H_{24}Br_4O_2$, 2HBr abgespalten hatten. Durch nascirenden Wasserstoff konnte aus der Säure $C_{14}H_{22}Br_2O_2$ die ursprünglich für die Bromirung verwendete Säure vom Schmelzp. 12° wiedergewonnen werden. (Gazz. chim. **10**. 72—78. März. Turin.)

E. Duvillier, Ueber *Amido-α-Oxycapronsäure.* 1. *Methylamido-α-capronsäure*, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH(NH.CH_3)-COOH$ wird erhalten, wenn man α-Bromcapronsäure (1 Mol.) mit einer wässerigen Lösung von Methylamin (2—3 Mol.) im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, das gebildete Methylaminbromhydrat mit Baryt zersetzt, den Baryt genau mit Schwefelsäure ausfällt, dann die Flüssigkeit mit Ag_2CO_3 behandelt, das in Lösung gegangene Silber durch Schwefelwasserstoff ausfällt und die Lösung bis zur Krystallisation eindampft. Man erhält die Säure nach mehrmaligem Umkrystallisiren als einen weissen, weichen, krystallinischen Körper, ziemlich löslich in Wasser (bei 10° in 9,8 Thle.) weit löslicher in warmem Wasser, wenig löslich in kaltem (94 p. c.) Alkohol (bei 13°, 1 : 43,7), löslich in Aether. Die wässerige Lösung ist neutral und besitzt einen bittern Geschmack, fällt Silbernitratlösung nicht, ebensowenig Quecksilbernitrat; mit Eisenchlorid giebt sie in der Kälte eine intensiv rothe Färbung; beim Sieden scheidet sich daraus ein gelblich brauner Niederschlag ab. Die Säure zersetzt sich bei 110° noch nicht, giebt ein in Blättern krystallisirendes Chlorhydrat, ein oranges Chloroplatinat, ein schwer krystallisirendes Chloroaurat, ein teigiges Sulfat, mit Kupferoxyd ein zart blaues Salz mit $2H_2O$.

2. *Aethylamidooxycapronsäure*, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH(NHC_2H_5)-COOH$ wie die vorige erhalten: weisser krystallinischer sanft anzufühlender Körper, langsam löslich in Wasser (bei 15°, 1 : 9,3), nicht viel löslicher in heissem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol von 94 p. c. (bei 13°, 1 : 63,5), aber leicht löslich in heissem; unlöslich in Aether. Die Lösung trübt weder Ag- noch H-Nitrat, giebt mit Fe_2Cl_6 eine intensiv rothe Färbung und beim Sieden damit einen gelbbraunen Niederschlag. Die Säure kann unzersetzt auf 110 erhitzt werden, ihr Chlorhydrat krystallisirt schwer, ihr Chloroplatinat in orangen Prismen. Sulfat syrupartig, sehr löslich, Kupfersalz weinhefenfarbige Krystallschuppen. (C. r. **90**. 822—24. [5.*] April.)

E. Duvillier, Neue *Synthese der Dimethylakrylsäure.* Diese bildet sich (II.) zugleich mit *Aethylisooxyvaleriansäure* (I.) wenn man Bromisovaleriansäure-Aethyläther mit Natriumäthylat in absolutem Alkohol zusammenbringt:

$$\text{I.}\ (CH_3)_2=CH-CHBr-COOC_2H_5+C_2H_5ONa=NaBr+(CH_3)_2=CH-CHOC_2H_5-COOC_2H_5$$
$$\text{II.}\ (CH_3)_2=CH-CHBr-COOC_2H_5+C_2H_5ONa=NaBr+(CH_3)_2C=CH-COOC_2H_5+C_2H_5OH$$

(Ann. Chim. Phys. [5.] **19**. 429—32. März.)

E. Erlenmeyer, Ueber *Oxypropionsäure* (Oxyakrylsäure). Durch die Notiz von MELIKOFF (S. 227) sieht sich Vf. veranlasst, über einige von **Kinkelin** ausgeführte Versuche zu berichten. (Ber. Chem. Ges. **13**. 457—60. 22. März. [29. Febr.] München.)

George H. Morris, Ueber *α-Methylhydroxybernsteinsäure* aus Cyanwasserstoff und Acetessigester. (Journ. Chem. Soc. **37**. 6—14. C.-Bl. 1879. 787.)

G. H. Schneider, Ueber die *Umkehrung der Rotationsrichtung der gewöhnlichen Aepfelsäure* durch blosse Aenderung der Concentration. (Ber. Chem. Ges. **13**. 620—23. 12. April. [Febr.] Aachen.)

H. B. Hill, Ueber *Mucobromsäure*. Dieselbe giebt beim Erhitzen mit Brom und Wasser Perbromäthylen, Tribromäthylenbromid, Tetrabrombuttersäure und Dibromfumarsäure, $C_4H_2Br_2O_4$ (Limpricht und Delbrück, Ann. **165**. 293). Vf. hat das Verhalten gegen trocknes Brom studirt und erhielt (bei 140—150°) *Dibrommaleïnsäure* (Kekulé's), *Brommucobromsäure* (**78**. 722) und *Dibrombernsteinsäure*. — Auch bei der Oxydation durch Chromsäure, Bromwasser oder verdünnte Salpetersäure geht die Mucobromsäure zum Theil in Dibrommaleïnsäure über, (welche wohl identisch mit der Dibromfumarsäure von L. und D. sein dürfte). — Die Mucobromsäure muss als der Halbaldehyd der Dibrommaleïnsäure angesehen werden. (Ber. Chem. Ges. **13**. 734—39. 12. April. [12. März.] Cambridge.)

Hugo Schiff, Ueber *Farbstoffbasen aus Furfurol*. (Lieb. Ann. 201. 355—69. Florenz.)

C. Liebermann und **L. Landshoff**, Ueber eine *Verbindung von Aether mit Phosphorsuperchlorid*. Aether wirkt (abweichend von Henry's Angabe [Ann. **156**. 179]) langsam auf PCl_5 ein und giebt eine krystallinische Verbindung: $2\,C_4H_{10}O_2 + 3\,PCl_5$. (Ber. Chem. Ges. **13**. 690—91. 12. April. [22. März.] Berlin.)

Carl Hell und **O. Mühlhäuser**, Ueber die Einwirkung des fein *vertheilten Silbers* auf *Brombuttersäureäthylester*. Dieselbe verläuft in ganz analoger Weise wie auf Bromisobuttersäureäthylester (**78**. 495.) Ueber die hierbei entstehende Säure siehe nächste Nr. (Ber. Chem. Ges. **13**. 473—79. 22. März. [Febr.] Stuttgart, Techn. Hochschule.)

M. Conrad und **A. Bischoff**, *Synthese mittels Malonsäureäthylester*. Isopropylmalonsäureäthylester, $(COOC_2H_5)_2{=}CHCH{-}(CH_3)_2$; Isopropylmalonsäure, daraus Isopropylessigsäure identisch mit der Valeriansäure aus Isobutylcyanür (Erlenmeyer und Hell, Aethylmethylmalonsäureäthylester, $\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}$; Aethylmethylmalonsäure, daraus Aethylmethylessigsäure identisch mit der aus Acetessigester (Saur); Dioctylmalonsäureäthylester, $(COOC_2H_5)_2{=}C{=}(C_8H_{17})_2$; Dioctylmalonsäure, daraus Dioctylessigsäure. identisch mit Isostearinsäure (Gutzeit); Allylmalonsäureäthylester, $(COOC_2H_5)_2{=}C{<}\begin{matrix}H\\C_3H_5\end{matrix}$, Allylmalonsäure, daraus Allylessigsäure identisch mit der aus Acetessigester (Zeidler); Diallylmalonsäureäthylester, $(COOC_2H_5)_2{=}C{=}(C_3H_5)_2$; Diallylmalonsäure, daraus Diallylessigsäure identisch mit den von Wolff und von Reboul beschriebenen. — Benzylmethylmalonsäureäthylester, $(COOC_2H_5)_2{=}C{<}\begin{matrix}CH_3\\C_7H_7\end{matrix}$; Benzylmethylmalonsäure, daraus Benzylmethylessigsäure. — Nitrosomalonsäureäthylester, $(COOC_2H_5){=}CH(NO)$, Nitrosomalonsäure; Nitrosobenzylmalonsäureäthylester), daraus nitrosobenzylmalonsaures Kalium, $(COOK)_2 = C{<}\begin{matrix}NO\\C_7H_7\end{matrix}$. Chlormalonsäureäthylester, $(COOC_2H_5)_2{=}CHCl$, daraus beim Verseifen tartronsaures Kalium, $(COOK)_2{=}CH(OH)$, daraus Tartronsäure, $C_3H_4O_5$, daraus durch CO_2-Abspaltung (Hitze) Glykolid, daraus Glykolsaures Calcium — Chlorisobutylmalonsäureäthylester, $(COOC_2H_5){=}C{<}\begin{matrix}Cl\\CH-C(CH_3)_2H\end{matrix}$, daraus durch Verseifung isobutylhydroxylmalonsaures Kalium, $(COOK)_2{=}C{<}\begin{matrix}OH\\CH-CH(CH_3)_2\end{matrix}$, daraus durch CO_2-Abspaltung (Hitze), Hydroxyisobutylessigsäure, $COOH-CHOHCH(CH_3)_2$; Acetylintetracarbonsäureäthylester, $(COOC_2H_5){=}CH-CH{=}(COOC_2H_5)_2$. (Ber. Chem. Ges. **13**. 595—601. 12. April. [März.] Aschaffenburg.)

L. Arnstein und **J. M. A. Kramps**, Ueber Einwirkung von *Aethyljodid auf Jodessigsäureäthylester*. Hierbei entstand Aethylenjodid, Essigsäureäthylester, Jodoform und Citronsäure. (Ber. Chem. Ges. **13** 489—91. 22. [6.] März. Breda.)

George H. U. Harrow, Ueber die *Producte der Schwefelsäurespaltung des Diacetsuccinsäureesters: Carbopyrotritarsäure und Pyrotritarsäure*. (Lieb. Ann. **201**. 141—166. C.-Bl. 1878. 611 und 707.)

J. A. Papst, Ueber eine *continuirliche Methode zur Darstellung des Essigsäure-Aethyläthers*. In eine Retorte bringt man ein Gemenge von 50 ccm Schwefelsäure und 50 ccm Alkohol und lässt durch einen Hahn, sobald der Retorteninhalt die Temperatur von 140° angenommen hat, ein Gemenge aus gleichen Aequivalenten Eisessig und Alkohol langsam zufliessen, (auf 1 l Alkohol von 96 p. c. 1 l Essigsäure von 93 p. c.). Zuerst destillirt ein wenig Aether, bald aber eine Flüssigkeit, welche 85 p. c. Essigäther enthält. Die Reaction beginnt bei 130—135°, und bei 145° entwickelt sich schon etwas schweflige Säure. Die Schwefelweinsäure, welche bei dieser Reaction entsteht, zersetzt sich unter dem Einflusse der zugeführten Essigsäure, bildet sich aber auf Kosten des gleichzeitig mit eingeführten Alkohols immer von neuem wieder. Das Destillationsproduct wird mit einer gesättigten Lösung von Chlorcalcium gewaschen, mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und destillirt, wobei man die ersten Portionen beseitigt. Vf. erhielt aus obigen Mengen 1350g Aether, also 78 p. c., oder 90 p. c. der theoretischen Menge.

Der Vf. hat die Löslichkeit des Essigäthers in gesättigter $CaCl_2$-Lösung bestimmt: Reiner Aether unlöslich; mit 30 p. c. Alkohol gemengt, ziemlich löslich; 1 Vol. Essigäther, 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Chlorcalciumlösung geben eine homogene Flüssigkeit.

Die Darstellung von *Essigsäure-Methyläther* gelingt gleichfalls auf demselben Wege; wenn man aber versucht, den Amyläther zu erhalten, so ist er stark verunreinigt durch schweflige Säure und ölige Körper von scharfem acetonartigem Geruche.

Endlich hat Vf. einige Versuche über die *gegenseitige Verdrängung der Alkohole* bei dieser Reaction ausgeführt. Bringt man in die Retorte 50 ccm Schwefelsäure und 50 ccm Methylalkohol und lässt ein Gemenge von 100 ccm Essigsäure und 100 ccm Aethylalkohol zufliessen, so bestehen die ersten Portionen des Destillates aus Methylacetat mit etwas Aethylacetat, die letzten dagegen aus reinem Aethylacetat. Die Reaction wurde unterbrochen, sobald die Essigsäuremischung vollständig zugesetzt worden war. Der Inhalt der Retorte bestand dann aus rohen zu gleichen Mengen Schwefelsäure und Schwefelweinsäure, Alkohol, Essigsäure und Essigäther.

Die vorstehende Darstellungsmethode ist leicht und bequem und liefert ein gutes und billiges Product. (Bull. Par. [N. S.] **33.** 350—351. 20. April. Paris. Soc. Chim.)

A. Funaro u. **S. Danesi**, Ueber das *Succinin*. Das Succinin entsteht nach Bemmelen durch Einwirkung von Bernsteinsäure auf Glycerin bei 200°:

$$C_3H_5(OH)_3 + C_4H_4O_2.(OH)_2 = (C_6H_8.OH)(C_4H_4O_4) + 2HO_2.$$

Die Vff. haben es von neuem untersucht und beschreiben es als eine syrupdicke, bei —20° nicht erstarrende, im Wasserbade gummiartig eintrocknende Flüssigkeit, unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. (Gazz. chim. **10.** 58—60. März. [Dec. 1879.] Pisa.)

F. Urech, Nähere Beobachtungen der *Einwirkung von Kaliumcarbonat auf Isobutylaldehyd*. Bestimmung der Polymerisationsgeschwindigkeit aus der Volumverminderung. (Ber. Chem. Ges. **13.** 483—85. 22. März. Stuttgart, Techn. Hochschule.)

F. Urech, *Dampfdichte des zähflüssigen Polymeren des Isobutylaldehyds* und einiger seiner Destillationsproducte. Es wurde gefunden: nach Naumann's Methode (Destillation mit Wasserdampf) = 211 (berechnet für $3C_4H_8O$ = 216), nach Hofmann's Methode (geringer Druck) = 88,88, was auf eine partielle Dissociation hindeutet. Diese Bestimmungen sollen nur Vorversuche sein. Weiter wurden die Dampfdichten verschiedener Zersetzungsproducte, die beim Destilliren unter gewöhnlichem Drucke entstehen, bestimmt. (Ber. Chem. Ges. **13.** 590—94. 12. April. [März.] Stuttgart, Techn. Hochschule.)

F. Urech, Weitere Notizen zu der *Reaction zwischen Kaliumcyanid, Rhodankalium, Aceton und wässeriger Salzsäure*. Die dabei entstehende Verbindung $C_5H_7NO_2S$ (**78.** 323) wird vorläufig *Acetonylsulfocarbaminat* genannt. Vf. macht Mittheilungen über ihre Structur und Verhalten. (Ber. Chem. Ges. **13.** 485—86. 22. März. Stuttgart, Techn. Hochschule.)

C. Friedel und **A. Ladenburg**, Ueber *die Aethylreihe des Siliciums*. Eine ganze Anzahl bekannter Verbindungen zeigt, dass das Silicium die grösste Analogie mit dem Kohlenstoffe besitzt; es ist fähig, sich mit Kohlenstoff zu verbinden und denselben zu vertreten; ob es aber wie dieser auch die Fähigkeit besitzt, sich mit sich selbst zu verbinden und homologe Reihen zu bilden, in denen das Siliciumatom zum Theil durch ein anderes und zu einem anderen Theile durch H oder andere Elemente gesättigt ist, dies ist bis jetzt noch unerwiesen. Die Vff. haben in der vorliegenden Arbeit, die vor mehreren Jahren ausgeführt ist, einen Beitrag zur Lösung dieser Frage geliefert. Wenn es auch nicht gelungen ist, Siliciumverbindungen, die den höheren Gliedern der Kohlenstoffreihe entsprechen, herzustellen, so konnte man doch solche erhalten, in denen 2 Atome Si zu einer Gruppe vereinigt sind, welche ein- und zweiatomige Elemente bis zur Zahl 6 zu binden im Stande sind.

Siliciumhexajodid. Erhitzt man Jodsilicium mit fein vertheiltem Silber bis nahe zum Sieden, so bildet sich etwas Jodsilber, und die Masse wird weiss und blätterig. Durch CS_2 kann man in der Kälte das unveränderte SiJ_4 entfernen, und wenn man dann den Rest mit CS_2 in der Wärme behandelt, so scheiden sich aus der Lösung beim Erkalten farblose hexagonale Krystalle ab, welche, gehörig gereinigt, die Formel $Si_2J_6 = SiJ_3{-}SJ_3$ haben. Ihre Entstehung ist

$$2SiJ_4 + 2Ag = J_3Si{-}SiJ_3 + 2AgJ.$$

Mit Kalilauge entwickelt es Wasserstoff und geht in Kieselsäure über:

$$Si_2J_6 + 4H_2O = 2SiO_2 + 6HJ + 2H.$$

Das Hexajodid schmilzt bei 250° unter theilweiser Zersetzung, es kann nicht destillirt werden; es sublimirt zum kleineren Theile, zum grösseren geht es in SiJ_4 über.

Siliciumsubjodid, SiJ_2. Dies bleibt als Rückstand von der Destillation des vorigen, ist unlöslich in CS_2, Benzol, Chloroform und $SiCl_4$; wird durch Kali unter H-Entwickelung in eine graue Masse verwandelt.

Siliciox alhydrat. Bringt man das Si_2J_6 in Eiswasser, so zersetzt es sich ohne H-Entwickelung, es geht in eine weisse Masse über, welche nach dem Trocknen im Vacuum die Zusammensetzung $S_2O_4H_2$ hat. Mit absolutem Alkohol statt Wasser erhält man dasselbe Product. An der Luft getrocknet hat die Verbindung die Zusammensetzung $Si_2O_4H_2 + 2H_2O$. Ihre Zusammensetzung ist also ganz analog der Oxalsäure.

Siliciumhexäthyl, $Si_2(C_2H_5)_6$. Das Hexajodid giebt mit Zinkäthyl eine weisse Masse.

welche man destillirt, mit Wasser behandelt (zur Beseitigung von $ZnAe_2$), mit concentr. Schwefelsäure schüttelt, schliesslich mit Wasser wäscht und trocknet. So kann man zwei Flüssigkeiten trennen: die eine bei 150—154° siedend ist $Si(C_2H_5)_4$, die andere bei 250 bis 253° siedend $Si_2(C_2H_5)_6$. Letzteres ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem Geruche. Es entspricht in seiner Zusammensetzung den Körpern der Methanreihe, und man könnte es *Hexäthyl-Siliciäthan* nennen. Die Vff. haben auch das entsprechende *Siliciumhexachlorid* und *-hexabromid* dargestellt. (Ann. Chim. Phys. [5.] **19**. 390—406. März. 1880.)

O. Wallach und **G. Stricker**, Ueber *Oxaläthylin* und *Chloroxalallylin*. (Ber. Chem. Ges. **13**. 511. 14. 22. [13.] März, Bonn.)

O. Wallach und **Ernst Schulze**, *Ueber Basen der Oxalsäurereihe*. Chloroxaläthylin, Oxaläthylin, Chloroxalpropylin, Chloroxalamylin. (Ber. Chem. Ges. **13**. 514—16. 22. [13.] März. Bonn.)

O. Wallach und **Iwan Kamenzki**, Ueber die *Entstehung von Basen aus substituirten Säureamiden*. Acetäthylamid, Trichloracetäthylamid, Dichloracetäthylamid, Acetanilid, Chlor- und Trichloracetanilid, Acetmethylanilid. (Ber. Chem. Ges. **13**. 516—22. 22. [13.] März. Bonn.)

O. Wallach, Bemerkung zu den *vorstehenden vier Abhandlungen*. (Ber. Chem. Ges. **13**. 522—25. 22. [13.] März. Bonn.)

E. Duvillier und **A. Buisine**, Ueber die *Bildung von salpetersaurem Tetramethylammonium*. Statt nach Juncadella (1859) Methylnitrat auf Ammoniak in Alkohol einwirken zu lassen, nehmen die Vff. Holzgeist. Wirkt 1 Mol. Nitrat auf 1 Mol. Ammoniak, so entsteht vorwiegend Methylamin, wenig Dimethylamin und nur eine Spur Trimethylamin nebst Tetramethylammonium. Nimmt man aber 1 Mol. Methylnitrat auf 1 Molekül Methylamin (oder Dimethylamin) in Holzgeist, so entsteht nur wenig Di- und Trimethylamin, während das Hauptproduct Tetramethylammonium ist. Das Nitrat des letzteren wurde folgendermaassen isolirt. Das Product der Reaction wurde mit Kali versetzt; die flüchtigen Basen durch Kochen entfernt, der Rest genau mit Schwefelsäure neutralisirt u. concentrirt. Beim Abkühlen scheiden sich Salpeter und Kaliumsulfat ab. Sie wurden getrennt, die Mutterlauge stark concentrirt und zwei Mal mit dem gleichen Volum siedenden Alkoholes behandelt; hierbei schied sich der Rest des Kaliumnitrates und -sulfates ab. Das alkoholische Filtrat wurde stark concentrirt, dann mit dem gleichen Volum siedenden Alkoholes aufgenommen und so die letzten Spuren des Kaliumsulfates beseitigt. Beim Abkühlen schieden sich grosse Blätter ab, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden. Sie enthalten kein Krystallwasser, verbrennen ohne Rückstand mit gelblicher Flamme, können bei 130° unverändert getrocknet werden. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Tetramethylammoniumnitrates. — Das Platindoppelchlorid bildet orangerothe reguläre Octaëder. (C. r. **90**. 872—74. [12.*] April.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Stan. Meunier, *Künstliche Darstellung der natürlich vorkommenden Aluminiumsilicate und Alkali-Silicoaluminate*. Durch Einwirkung von Wasserdampf und Chlorsiliciumdampf auf feinen Aluminiumdraht bei Rothglühhitze erhielt Vf. Verbindungen von der Zusammensetzung des *Andalusit und Disthen*; durch Anwendung desselben Verfahrens auf ein Gemisch von Aluminium und Kali entstand sehr reichlich *Leucit*, *Orthoklas* etc. (C. r. **90**. 1009—12. [26.*] April.)

A. Lieben, Bericht über die *Untersuchung von vier Turiner Wässern*. (Gazz. chim. **10**. 86—115. März. [3. Aug.] Wien.)

Stanislaus Cannizzaro, Bericht über die *Untersuchung von vier Turiner Wässern*. (Gazz. chim. **10**. 115—18. März.)

A. Houzeau, Ueber den Eisengehalt der *Mineralwässer von Rouen* und Forges-les-Eaux. Vf. theilt eine Reihe von Eisenbestimmungen mit, die er seit 1875 mit diesen Wässern vorgenommen hat. (C. r. **90**. 1001—2. [26.*] April.)

J. Lawrence Smith, Ueber den *Meteoriten von Estherville* (Emmet County, Iowa, Ver. St.) gefallen am 10. Mai 1879. Die Gegend, in welcher dieser Meteorit gefallen ist, liegt genau auf der Grenze von Iowa und Minnesota; sie bildet einen Theil des merkwürdigen Territoriums, wo im Laufe eines einzigen Monates drei Meteorfälle stattgefunden haben: bei Rochester (Indiana), Cynthiana (Kentucky) und Warrington (Missouri). Der Sturz der oben erwähnten Masse war so heftig, dass ihn zwei Personen in einer Entfernung von 200 und 300 m hörten. In der Höhe fand bereits eine Explosion statt, welche den Meteoriten in mehrere Stücke zersprengte. Die grösste Masse fand man 2,5 m unter der Bodenoberfläche, eine zweite, 3 km davon entfernt, 2,5 m in eine Thonschicht eingedrungen; die dritte wurde erst am 23. Febr. 1880, ungefähr 6 km von der ersten entfernt, aufgefunden. Verschiedene kleinere Stücke fanden sich in der Nachbarschaft verstreut Die Grössen sind folgende: 198 kg, 78 kg, 42 kg, 13 kg, 4,5 kg, 2,2 kg und 1 kg. Die Dichte der Meteoriten

schwankte etwas um das Mittel 4,5. Die Masse besteht aus grossen Metallklumpen, gemischt mit Mineralsubstanzen; ein polirter Schnitt durch die Metallsubstanz gab mit Säuren die Widmanstätten'schen Figuren in schöner Entwickelung. Die Analyse der Metalle ergab 92,00 Fe, 7,10 Ni, 0,69 Co, 0,112 P, Spur Ca. Die Steinmasse löste sich zum Theil in heisser Salzsäure auf (zwischen 16 und 60 p. c.), die Lösung war völlig frei von Kalk. Der unlösliche Theil ergab:

		Sauerstoff	
Kieselsäure	54,12		28,86
Eisenoxydul	21,05	4,67	14,41
Magnesia	24,50	9,80	
Natron (Spuren K_2O und Li_2O)	0,09	0,023	
Chromoxyd	Spuren		
Thonerde	0,03	0,013	
	99,79		

Das unlösliche Mineral gehört also der Formel, SiO_2, RO oder SiO_2,(MgO, FeO) an und ist demnach Bronzit oder Enstatit, die beide so häufig in Meteoriten angetroffen werden. — Ein anderes beigemengtes grünes Mineral gab 41,50 SiO_2, 14,20 FeO und 44,64 MgO, woraus sich die Formel des Peridotes SiO_2, 2RO ableitet. Endlich findet man noch ein opalisirendes, hellgraugrünes, leicht spaltbares Mineral, welches enthielt: 49,60 SiO_2, 15,78 FeO, 33,01 MgO, entsprechend SiO_2, RO + SiO_2, 2RO, d. h. 1 Atom Bronzit verbunden mit 1 Atom Olivin. Troilit fand sich in kleiner Menge. (C. r. **90**. 958—62. [26.*] April.)

8. Technische Chemie.

F. Kühlmann, Explosion einer *Platinretorte zur Concentration der Schwefelsäure*. Diese erfolgte beim Reinigen, als man zu einer grösseren Menge 30 – 40 kg concentrirte Säure Wasser fliessen liess, infolge plötzlicher Dampfbildung. (Bull. Par. [N. S.] **33**. 50 bis 52. Januar. Lille.)

G. Lunge, Mittheilungen aus dem Berichte der *englischen Sodafabriks-Inspection* von R. Argus Smith. (Pol. Journ. **236**. 54—60.)

F. Gutzkow, *Darstellung von Soda aus Sulfat mittels Kalk und Schwefel*. Die Lösung des Sulfats wird mit Calciumsulfit versetzt, dann schweflige Säure eingeleitet. Es bildet sich lösliches Calciumdisulfit, das sich in Calciumsulfat und Natriumdisulfit umsetzt. Die Lösung des letzteren wird durch Kalkmilch zersetzt und die Lauge, welche kaustisches Natron nebst etwas Natriumsulfit und -sulfat enthält, eingedunstet. Technische Beschreibung des Verfahrens im Originale. Es hat nur Bedeutung, wo eine billige Quelle für schweflige Säure existirt. (Polyt. Journ. **236**. 148—58. 15. April. San Francisco.)

F. Jean, Ueber eine *Verfälschung des Natronwasserglases*. Eine Probe, welche Vf. analysirte, enthielt 2 p. c. Seife, wahrscheinlich zur Verdickung zugesetzt. (C. r. **90**. 929—30.)

Fr. Stolba, 1. *Sogenanntes „Chloraluminium" der Tuchfabriken*. 15,49 p. c. Al_2Cl_6, 1,13 Al_2O_3, 2,59 NaCl, 0,14 Na_2SO_4, 80,65 H_2O. Diesen Ziffern nach enthielt die Flüssigkeit als Hauptbestandtheil Aluminiumoxychlorid und wurde wohl durch Zersetzen von Aluminiumsulfat mit Chlorbarium bereitet und zum Zwecke der Entfernung freier Säure die geklärte Flüssigkeit sodann mit Aluminiumhydroxyd abgesättigt.

2. *Rohes Aluminiumsulfat*. Bei der Papierfabrikation wird häufig rohes Aluminiumsulfat verwendet, das aus Kaolin durch Zersetzen mittels concentrirter Schwefelsäure bei hoher Temperatur erhalten, von der ausgeschiedenen Kieselsäure und unzersetzt gebliebenen Kaolin aber nicht weiter getrennt wird. Ein derartiges Muster enthielt: 11,52 p. c. Al_2O_3, 0,40 Fe_2O_3, 0,50 K_2O, 31,84 SO_3, 20,43 SiO_2 und Kaolin, 35,31 Wasser. Daraus berechnet sich: 34,73 p. c. $Al_2(SO_4)_3$, 1,09 $Fe_2(SO_4)_3$, 2,72 $K_2Al_2(SO_4)_4$, 20,43 unlösliche Stoffe, 5,72 freie H_2SO_4, 35,31 H_2O. (Listy chem. **4**. 193—196. April. Prag.)

H. Briem, Ueber das *Ansäuern alkalischer Maischen*. (Org. d. Centr.-Ver. f. R.-Z.-Ind. 1880. 23. Polyt. Journ. **236**. 62—64.

T. Egleston, *Goldscheidung in Californien*. Die auf den Werken der San Francisco Assaying and Refining Company in San Francisco gebräuchliche Scheidungsmethode der Goldsilberlegirungen ist nicht allein die billigste, sondern in metallurgischer Beziehung die einfachste und aller rascheste aller Goldscheidungsmethoden. Die Legirung wird durch Zusammenschmelzen quartirt (3 Thle. Ag auf 1 Thle. Au) und granulirt, dann in (gusseisernen) Gefässen (Tiegeln) in heisser Schwefelsäure von 66° B. gelöst, die heisse Lösung in ein Sammelgefäss gebracht, welches Schwefelsäure von 58° B. und einer Temperatur von 110° enthält, und noch soviel heisses Wasser zugesetzt, dass die ganze Mischung eine Dichte von 58° B. erhält. Man verschliesst das Mischgefäss hermetisch und erhält den Inhalt durch Heizen auf derselben Temperatur, um eine Krystallisation der gelösten Metalle zu verhüten. Hat sich die Lösung vollständig geklärt, so zieht man sie von dem Bodensatz in ein anderes eisernes Gefäss, in welchem sich binnen 10 Stunden die Krystallisation des schwefelsauren Silbers vollendet. Die über den Krystallen stehende Säure von 30 bis

40° C. enthält das gesammte schwefelsaure Kupfer; sie wird in das erste Sammelgefäss zurückgeführt und wird hier als Säure von 58° B. zur Aufnahme der Lösung aus den Tiegeln von neuem benutzt. Das in Form einer sehr harten Kruste auskrystallisirte schwefelsaure Silber wird in einem mit doppeltem durchlöcherten Boden versehenen, mit Blei ausgekleidetem Kasten mit einer heissen gesättigten Lösung von Eisenvitriol übergossen. Diese löst zuerst das Kupfer und wird besonders abgezapft. Hiernach wirkt sie auf das Silbersulfat und reducirt dasselbe zu metallischem Silber, wobei sie die frei gewordene Säure aufnimmt und in eine braune Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd umgewandelt wird. Diese Reduction vollzieht sich in vier Stunden. Das Silber wird nun in einen Kasten mit Kupferplatten geschichtet, um etwa noch vorhandenes Silbersulfat vollständig zu reduciren, dann ausgewaschen und geschmolzen.

Das in den Lösungstiegeln zurückbleibende Gold wird nochmals mit Säure gekocht, ausgewaschen, gepresst und geschmolzen. Der Niederschlag aus den Setzgefässen, welcher Gold, Silbersulfat und Bleisulfat enthält, wird gesammelt, gewaschen, getrocknet, in einem Flammenofen unter Zusatz der beim Gold- und Silberschmelzen erfolgenden Abzüge geschmolzen und endlich abgetrieben. Die braune Eisenoxydlösung wird durch Eisenabfälle wieder zu Oxydul reducirt, wobei mit gelöstes Kupfer und Silber gefällt werden. Dies Gemenge wird in das Silbersulfatgefäss gegeben und hier mit schwefelsaurem Eisenoxydul behandelt, wodurch das Kupfer als Sulfat zuerst gelöst wird etc. (The School of Mines Quart. Journ. 1880. B.-H.-Z. **39.** 155—58. 7. Mai.)

Watson, Ueber *Portlandcement.* (Chem. News. **41.** 189—90. 23. April. Vortrag gehalten in der Newcastle-upor-Tyne. Chem. Soc. [26.* Febr.]).

V. Wartha, *Explosion beim Erhitzen eines Weines* und *Neue Methode zur Bestimmung des Alkoholes im Weine.* Beim Pasteurisiren eines Tockaier Weines mit 15 p. c. Alkohol explodirte im Momente, als fast der ganze Wein den Apparat bereits passirt hatte, das Fass mit ungeheuerer Gewalt, wahrscheinlich durch die Entflammung eines Gemisches von Alkoholdämpfen mit Luft. Hierdurch veranlasst, hat Vf. die niedrigsten Temperaturen bestimmt, bei denen Gemenge von Luft, gesättigt mit Alkoholdämpfen von verschiedener Temperatur, sich entzünden. Es hat sich Folgendes ergeben:

Alkohol	von	8	Volumproc.	giebt	Entzündung	bei	55°
„	„	9	„	„	„	„	53°
„	„	10	„	„	„	„	51°
„	„	11	„	„	„	„	50°
„	„	12	„	„	„	„	48°
„	„	15	„	„	„	„	43°

Hierauf gedenkt Vf. eine neue Alkoholbestimmungsmethode zu gründen. (C. r. **90.** 1008 bis 1009. [26.*] April.)

C. S. Justum, *Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes in Eisen und Stahl.* Das Eisen wird unzerkleinert unter Anwendung eines elektrischen Stromes (nach Weyl) gelöst; der dabei abgeschiedene Kohlenstoff wird oxydirt und als Kohlensäure gewogen. (Chem. N. **41.** 17.)

W. Wallace, Ueber die *Form, in welcher der Schwefel in der Kohle existirt.* Man nimmt gewöhnlich an, dass der Schwefel in Form von Zweifach-Schwefeleisen in der Kohle enthalten sei; nach Crace-Calvert soll er auch als Sulfat darin vorkommen. Vf. hat bei der Analyse mehrerer englischer Kohlensorten die Ueberzeugung gewonnen, dass der grössere Theil des Schwefels in Form einer organischen Verbindung in jenen enthalten sein muss; denn diese Kohlensorten enthielten nur eine Spur Eisen, bei weitem nicht genug, um den Schwefel als FeS_2 zu binden, und Schwefelsäure wurde nach dem Verfahren von Crace-Calvert nicht gefunden. (Chem. N. **41.** 201. 30. April. Glasgow.)

F. Siemens, *Regenerativbeleuchtung.* Verf. erzielt dadurch wesentlich höhere Leuchtkraft, dass er Verbrennungsluft und Leuchtgas durch die abgehende Hitze der Flamme vorwärmt. Dies geschieht durch Drahtgewebe, welche, wie beim Regenerativofensysteme die Hitze der Flamme aufnehmen und an die Gasluft wieder abtreten. Es wird eine Hängelampe, eine stehende Lampe, eine Wandlampe, eine Gaslampe mit Retorte und eine Lampe für Erdöl beschrieben und abgebildet. (D. P. 8423 vom 25. März 1879; Polyt. Journ. **236.** 238—240.)

R. Fresenius, *Vergleichende Untersuchung über Vaseline.* Die Untersuchung erstreckte sich auf „Amerikanisches Vaseline“ aus der Fabrik der Chesebrough-Company u. auf „Deutsches Virginia-Vaseline“ aus der Fabrik von Carl Helfrisch u. Co. in Offenbach a. M. Vf. bestimmt von beiden: Consistenz, Farbe, Geruch, Schmelzpunkt, Verhalten zu Wasser, Aether, Alkohol, Benzol, fetten Oelen, Kalilauge, Schwefelsäure, ferner Verhalten in höherer Temperatur und gegen Sauerstoff, sowie das spec. Gew. Man kann aus den Ergebnissen der Untersuchung schliessen, dass beide Vaseline frei von verseifbaren Fetten und Harzen sind. Beide stellen keine einfachen organischen Substanzen, sondern Gemenge von verschiedenen dar. Die wesentlichsten Unterschiede zwischen dem amerikanischen

und Virginia-Vaseline bestehen in der Consistenz, dem Schmelzpunkte, dem Verhalten zu kaltem Weingeiste und siedendem Alkohol, und vor allem darin, dass das amerikanische beim Erhitzen mit Sauerstoff relativ viel desselben aufnimmt und dabei scharf riechend und sauer wird, während das Virginia-Vaseline nur wenig Sauerstoff aufnimmt und dabei kaum merklich riechend und kaum erkennbar sauer wird. (Pharm. Centralh. **21**. 111—13. 1. April. [20. Febr.] Wiesbaden.)

Ed. Fabini, *Verhalten der Vaselinesorten zu Jodtinctur.* Obwohl die im Handel vorkommenden Vaseline-Sorten, als amerikanisches, österreichisches und deutsches Vaseline, bei näherer Betrachtung ihrer Farbe und Consistenz unterschieden werden können, wurde doch auch ihr Verhalten zu chemischen Reagentien studirt u. zur Kenntniss gebracht (s. vorige Notiz). Die in diesem Sinne angestellten Versuche ergaben aber Resultate, welche über die Qualität des Vaseline doch noch im Zweifel lassen. Vf. macht daher auf die Farbenveränderung aufmerksam, welche das österreichische Vaseline erfährt, wenn es mit Jodtinctur erhitzt wird. Bringt man circa 1 g Vaseline austriac. und ebensoviel Jodtinctur in ein Proberöhrchen und kocht einige Sekunden, kühlt dann rasch ab, indem man Wasser in die Eprouvette giesst, so erhält man eine intensive, schmutzig-grüne Färbung der Masse, welche bei gleicher Behandlung des amerikanischen Erzeugnisses nie eintritt. Letzteres wird durch Jodtinctur rothbraun gefärbt. Deutsches Vaseline stand dem Vf. nicht zur Verfügung, es wäre interessant, auch dessen Verhalten zur Jodtinctur zu kennen.

Die Redaction der Pharm. C.-H. bemerkt dazu, dass drei in ihren Händen befindlichen Vaselinepropen, deutsches, österreichisches und amerikanisches, mit Jodtinctur auf die beschriebene Weise behandelt, sämmtlich die gleiche rothbraune Farbe zeigten, die durch Wasser abgeschiedenen Massen waren nur in ihrer Consistenz verschieden. (Pharm. C.-H. **21**. 141. 22. April.)

Eugen Dietrich-Helfenberg, Ueber *Vaseline.* Vf. bemerkt zuerst, dass auch ihm die in obiger Notiz von Fabini angegebene Reaction mit Jodtinctur nicht gelungen ist. Sodann macht er auf das *Verhalten* der drei rivalisirenden Vaselinesorten aufmerksam.

Verreibt man gleiche Volumina Vaseline und rauchende Salpetersäure in einem Schälchen, so treten folgende Veränderungen ein: a. Amerikanisches Vaseline färbt sich dunkelgelb, behält aber seine Consistenz bei; b. Oesterreichisches Vaseline verhält sich ebenso; c. Virginia-Vaseline färbt sich schmutziggelb, scheidet braunschwarze pechartige Körner aus und verdickt sich. — Kocht man nun das Gemenge auf, so tritt heftiges Schäumen unter Entwickelung der bekannten rothen Dämpfe ein und die Veränderungen sind: a. färbt sich dunkelorange, trübe werdend; b. desgleichen; c. bildet drei Schichten, oben einen dünnflüssigen Theil (Vaseline), in der Mitte eine ziemlich starke Zone schwarzes Pech und unten die Säure.

Uebersättigt man nun mit Kaliumhydrat, so färbt sich:

a. kaffeebraun; b. ebenso; c. ebenso; die harzigen Theile bilden aber eine compacte Masse, die Faden zieht und jetzt an Gewicht zuzunehmen scheint; wenigstens fällt sie jetzt zu Boden und setzt sich da fest. Ihr Gewicht betrug zwischen 9 und 10 p. c. — Mit gleichem Volum einer 5proc. Lösung von übermangansaurem Kalium angerieben, dann gekocht und mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von schwefligsaurem Natrium behandelt: a. blieb unverändert; b. ebenso; c. wurde hell kaffeebraun. — Mit 5procentiger Chromsäure-Lösung kalt und dann heiss behandelt: a. blieb unverändert; b. ebenso; c. färbt sich braun unter Ausscheidung pechartiger schwarzer Theile.

Es sind also alle Vaselinearten nicht das, was man unter indifferent versteht und ist die Fabrication aller drei Sorten noch nicht am Endziele angelangt. Ob das Vaseline aus Petroleumrückständen oder Paraffinöl oder Erdwachs bereitet ist, bleibt sich gleich. Es haben aber die Vertreter des amerikanischen Fabrikates durchaus nicht das Recht, die Concurrenzsorten „Falsificate" zu nennen. Auch das in dem Gehe'schen Handelsberichte über „Adeps petrolei", Vaseline Gesagte entspricht nicht den publicirten Untersuchungsresultaten. (Pharmac. Centralh. **21**. 154. 6. Mai.)

Fr. Stolba, *Marseiller Seife.* Zusammensetzung wurde gefunden: 70,80 p. c. Fettsäuren, 7,74 Na_2O, 0,80 NaCl, 21,20 Wasser. (Listy chem. **4**. 194. April. Prag.)

Ueber das Hypochlorin und die Bedingungen seiner Entstehung in der Pflanze,

von

PRINGSHEIM.

(Schluss.)

II. *Bildung des Hypochlorins in der Keimpflanze.* — Der hier gegebene Nachweis der allgemeinen Verbreitung von Hypochlorin und Oel in den Chlorophyllkörpern erweckt nothwendig die Vermuthung einer nahen Beziehung zwischen diesen kohlenstoffreichen Körpern und der wichtigsten physiologischen Function, der assimilatorischen Thätigkeit der grünen Gewebe.

Die Stärke erscheint nicht mehr als das verbreitetste bevorzugte oder gar einzige kohlenstoffreiche Bildungsproduct des Chlorophyllapparates, und dieser Umstand erhöht die Bedenken, welche an sich der Ansicht entgegenstehen, dass die in fester Form niedergeschlagenen Stärkeeinschlüsse das primäre Erzeugniss der Assimilation bilden. Einem solchen entsprechen unleugbar von vornherein viel mehr die Eigenschaften eines flüssigen oder flüchtigen ölartigen Stoffes, und schon die gegenwärtigen Erfahrungen über die relativen Grössenverhältnisse des Gaswechsels bei der Assimilation machen es überaus wahrscheinlich, dass das primäre Product desselben kein Kohlenhydrat, sondern ein sauerstoffärmerer Körper ist. Auch lässt sich ein periodisches Austreten von ölartigen Tropfen aus den Chlorophyllkörpern in das umgebende Protoplasma in vielen Fällen direct beobachten.

Vorzugsweise bemerkenswerth in dieser Beziehung ist nun das Hypochlorin, nicht nur, weil es niemals in der Grundsubstanz der Chlorophyllkörper fehlt, sofern nur dieselben, wie sich gleich zeigen wird, im Lichte entstanden sind, sondern auch weil es, wie es scheint, der einzige bekannte Stoff ist, den die Keimpflanze der Angiospermen nicht im Stande ist, ohne Licht aus ihren Reservestoffen zu bilden.

Vf. hat eine Reihe ausgedehnter Untersuchungen an Finsterkeimlingen phanerogamer Pflanzen angestellt, um zu prüfen, ob ein directer Einfluss des Lichtes auf die Bildung von Hypochlorin sich bemerkbar macht.

Er erzog die Keimlinge aus Samen bis zur gänzlichen Erschöpfung ihrer Reservestoffe im Finstern, und hierbei hat sich das bemerkenswerthe Resultat ergeben, dass die etiolingelben Keimlinge in keinem Stadium ihrer Entwickelung Hypochlorin durch die Reaction mit Salzsäure anzeigen. Dies gilt für alle Angiospermen ohne Ausnahme, und obgleich der Nachweis eines negativen Befundes, wo es sich um Spuren eines Körpers in ausgedehnten Geweben handelt, eine mühsame und zeitraubende Sache ist, und Vf. daher bis jetzt erst eine mässige Anzahl von Finsterkeimlingen verschiedener Pflanzen untersuchen konnte, so darf er nach dem übereinstimmenden Resultate, welches er erhielt, doch mit voller Sicherheit aussprechen, dass sich auch nicht die geringste Spur von Hypochlorin in den Keimlingen findet, so lange sie nicht dem Lichte ausgesetzt werden. Dieser Körper entsteht in ihnen erst unter dem Einflusse des Lichtes nach kürzerer oder längerer Dauer der Lichtwirkung auf die ergrünenden Gewebe, und zwar in jedem Alter, in welchem der Finsterkeimling an's Licht gebracht wird, wenn er nur noch entwickelungsfähig ist.

Die Schnelligkeit des Ergrünens etiolirter Keimlinge am Lichte hängt bekanntlich von der Temperatur und der Lichtintensität ab, und es ist daher, wenn man nicht künstliche Beleuchtung und Erwärmung anwenden will, nicht

gleichgültig, in welchen Monaten die Versuche angestellt werden. Dasselbe gilt nun auch von der Bildung des Hypochlorins in ihnen.

Vf. hat seine Versuche in den Sommermonaten Juli und August angestellt bei einer durchschnittlichen Temperatur von etwa 20—23° C. im Versuchsraume. Die etiolirten Keimlinge ergrünen bei dieser hohen Lufttemperatur, wenn sie dem hellen Tageslichte ausgesetzt werden, schon in 2 bis 3 Stunden deutlich, und in 6, 8, höchstens 10 Stunden werden sie vollständig satt- bis tiefgrün.

Bei der Untersuchung der grünen Gewebe mit Salzsäure zeigt sich nun, dass die Chlorophyllbildung scheinbar der Hypochlorinbildung weit vorauseilt. Um von dem Gange der Erscheinung ein Bild zu geben, folgen hier einige vergleichende Data für die Finsterkeimlinge von Erbsen, Hanf, Gurken und Lein.

8- bis 13tägige Finsterkeimlinge dieser Pflanzen tief gelb — die Gurken-Cotyledonen, wie dies bei diesen Pflanzen häufig der Fall ist, trotz ihres Finsterlebens schon verdächtig grün — zeigen in ihren Geweben, mit Salzsäure untersucht, keine Spur von Hypochlorin.

8tägige Finsterkeimlinge derselben Pflanzen und derselben Aussaat, 6 Stunden am Lichte, sind deutlich bis tief ergrünt, ihre Gewebe aber zeigen keine Spur von Hypochlorin.

8tägige Finsterkeimlinge derselben Aussaat, 13—16 Stunden ununterbrochen dem hellen diffusen Tageslichte ausgesetzt, verhalten sich, obgleich bereits tief ergrünt, noch ebenso. Noch findet sich in ihren Geweben kein Hypochlorin.

8tägige Finsterkeimlinge derselben Aussaat, 19—20 Stunden am Lichte, zeigen jetzt, wenn auch im Ganzen sparsam, die ersten Spuren von Hypochlorin.

8tägige Finsterkeimlinge derselben Aussaat endlich, 30—31 Stunden dem vollen Tageslichte ausgesetzt, sind jetzt voll von Hypochlorin. Die Plumulae der Erbsen und des Hanfes, die grünen Gewebe der Cotyledonen der Gurken und des Leins, selbst die jugendlichen, kaum Farbstoff besitzenden Zellen ihrer ergrünenden Gewebe, sind jetzt reich an Hypochlorin.

Aus diesen Untersuchungen geht daher so viel unzweifelhaft hervor, dass in den Angiospermen das Hypochlorin unter dem Einflusse des Lichtes entsteht, und zugleich, dass es in ihnen erst später bemerkbar wird, als der Chlorophyllfarbstoff.

Eine Beziehung zwischen beiden Stoffen ist unleugbar vorhanden. Geht deshalb der eine vielleicht aus dem anderen hervor? Vf. kann auf diese Frage an dieser Stelle noch nicht eingehen, sondern will hier nur constatiren, dass aus diesen Versuchen ebenso wie aus dem früheren Nachweise seiner Verflüchtigung ohne Zerstörung des Farbstoffes die Selbständigkeit des Hypochlorins in der Pflanze neben dem Chlorophyllfarbstoffe mit Sicherheit gefolgert werden darf. Die grünen Gewebe, obgleich sie bereits den Farbstoff enthalten, zeigen dennoch bei Behandlung mit Salzsäure kein Hypochlorin, wenn sie nicht eine längere Zeit dem Lichte ausgesetzt waren. Es kann dasselbe daher nicht erst im Präparate durch die Salzsäure aus dem Farbstoffe entstehen, sondern muss neben demselben in der Pflanze vorhanden sein. Noch deutlicher wird dies und noch anschaulicher der Zusammenhang der Assimilation mit der Hypochlorinbildung, wenn man die eben beschriebenen Versuche an Keimlingen noch etwas abändert.

Das Ergrünen der Gewächse erfolgt nach der gegenwärtigen Anschauung bei geringerer Lichtintensität als die Assimilation.

Im Halbdunkel, d. h. in stark verdunkelten Räumen, ergrünen Keimlinge daher noch vollständig, ohne sich jedoch am Leben erhalten zu können. Sie gehen nicht viel später zu Grunde, als wenn sie ganz im Finstern vegetiren. Obgleich Vf. die Annahme, dass die Assimilation bei geringen Lichtintensitäten ganz unterdrückt ist, für einen Irrthum hält, so ist sie doch unzweifelhaft beeinträchtigt, und daher die Ansammlung der kohlenstoffreichen Pro-

ducte, welche der Keimling nach Aufzehrung seiner Reservestoffe bedarf, bei sehr geringer Lichtintensität nicht möglich.

Vf. hatte nun die Versuche über die Entstehung des Hypochlorins mit Keimlingen, die er nicht im Finstern, sondern von der Keimung an im Halbdunkel erzogen hat, wiederholt. Er fand in diesen, auch in solchen, die 8 bis 14 Tage im Halbdunkel gelebt hatten, gleichfalls keine Spur von Hypochlorin, obgleich Cotyledonen, Plumula und Primordialblätter dieser Pflänzchen gut ausgebildet waren und namentlich, obgleich diese Organe im Halbdunkel ebenso tief und vollständig ergrünt waren, wie es sonst bei Keimlingen der Fall ist, die mehrere Tage ganz frei bei vollem Lichte sich entwickeln können.

Selbstverständlich hängt das Resultat von der Regulirung der Helligkeit ab, bei welcher die Pflanzen wachsen, denn schon bei mittlerer Tageshelligkeit im Versuchsraume ist Hypochlorin in den ergrünenden Keimlingen vorhanden, und mit der Steigerung der Helligkeit nimmt seine Menge augenscheinlich zu.

Es ist jedoch nicht schwer, schön ergrünte Keimlinge ohne Spur von Hypochlorin zu erziehen. Es gelingt schon, wenn man z. B. die Pflanzen im Versuchszimmer, in grösserer Entfernung vom Fenster, unter Glasglocken wachsen lässt, die mit grauem Papiere bekleidet sind.

An sich würde die hier nachgewiesene Abhängigkeit der Entstehung des Hypochlorins vom Einflusse des Lichtes noch nicht für eine directe nähere Beziehung zur Assimilation sprechen, sondern ebenso wie bei der Stärke, dem Fette, der Cellulose, dem Zucker nur darauf hinweisen, dass dasselbe in die Reihe derjenigen Stoffe gehört, deren Aufspeicherung als nähere oder entferntere Producte der Assimilation nothwendig von der vom Lichte bedingten Ansammlung des Kohlenstoffes in der Pflanze abhängig sein muss. Dies wäre allerdings der Fall, wenn es sich beim Hypochlorin ebenso wie bei den genannten Stoffen nur um eine Vermehrung der vorhandenen Menge im Lichte handelte. Allein dies ist nicht der Fall; es handelt sich hier nicht blos um eine Vermehrung der vorhandenen Menge, sondern das Hypochlorin ist unter der ganzen Reihe der Stoffe, die hier in Betracht kommen können, und namentlich unter denen, die neben ihm nachweisbar im Chlorophyllapparate auftreten, der einzige, welcher sich in den Keimlingen nicht ohne Licht aus den Reservestoffen bilden kann. Stärke, Oel, Cellulose, Zucker gehen, wie bekannt, auch ohne Licht in den Finsterkeimlingen wechselseitig im Stoffwechsel auseinander hervor. Nur die grüne Modification des Chlorophyllfarbstoffes hat bei den meisten Angiospermen diese Eigenschaft, ohne Licht aus den Reservestoffen der Keimlinge nicht entstehen zu können, mit dem Hypochlorin gemein, und diese Uebereinstimmung beider Stoffe in einem so entscheidenden physiologischen Punkte ist gewiss ein bemerkenswerther Hinweis auf gemeinsame Beziehungen zum Assimilationsvorgange und auf eine unmittelbare Abhängigkeit von einander.

Nun erstreckt sich aber zugleich die auffallende Analogie, welche Chlorophyll und Hypochlorin in ihrem Verhalten zum Lichte bei den Angiospermen zeigen, merkwürdiger Weise auch auf das exceptionelle Verhalten der Chlorophyllbildung bei den Gymnospermen. Wie unter den Phanerogamen die Gymnospermen die einzigen sind, deren Keimlinge in bisher unerklärter Weise den Chlorophyllfarbstoff im Finstern bilden können, so sind auffallender Weise die Gymnospermen wieder die einzigen, in deren Keimlingen das Hypochlorin auch im Finstern auftritt.

Vf. hat diesem Verhalten der Gymnospermen-Keimlinge eine besondere

Aufmerksamkeit geschenkt und dasselbe in einer grossen Zahl vergleichender Untersuchungen an Finsterkeimlingen von Pinus picea, montana, maritima und Larix geprüft.

Ohne auf die nähere Beschreibung der einzelnen Befunde und auf das Verhältniss der Menge des vorhandenen Hypochlorins zum Alter der untersuchten Finsterkeimlinge hier weiter einzugehen, kann er das allgemeine Ergebniss dieser Untersuchungsreihe dahin zusammenfassen, dass bei den genannten Coniferen das Hypochlorin auch in den Finsterkeimlingen auftritt und dass sich auch hier genau controliren lässt, dass das Ergrünen dieser Keimlinge im Finstern dem Vorhandensein von Hypochlorin in ihnen voraneilt.

Häufig finden sich allerdings, namentlich bei Pinus picea und montana selbst in mehrwöchentlichen Finsterkeimlingen — etwa bis zur dritten Woche der Keimung — kaum Spuren von Hypochlorin in den ergrünten Cotyledonen, dagegen zeigen andere Exemplare derselben Species schon bemerkenswerthe Mengen davon und, wenn die Pflänzchen im Finstern älter werden, etwa 4 bis 5 Wochen, so lässt sich dasselbe namentlich bei Pinus maritima leicht in jeder Zelle der ergrünten Gewebe auffinden.

Durch die hier mitgetheilten Thatsachen glaubt Vf. zunächst auf anatomischem und mikrochemischem Wege die Selbständigkeit des Hypochlorins im Chlorophyllkörper festgestellt und die Nothwendigkeit des Lichtes zu seiner Bildung bei den Angiospermen erwiesen zu haben. Ueber die physiologische Beziehung des Chlorophylls zum Hypochlorin hat er schon früher Andeutungen gegeben u. die Ansicht ausgesprochen, dass das Chlorophyll vermöge seiner Lichtabsorption das Hypochlorin vor seiner Verbrennung im intensiven Lichte schützt. Ueber die vermuthlichen genetischen Beziehungen des Chlorophylls zum Hypochlorin sind die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen. (Berl. Monatsber. 860—78. Nov. 1879. Berlin.)

Kleine Mittheilungen.

Das Celluloid, seine Erfindung und Herstellung. Das Celluloid, aus welchem eine Menge nützlicher, sowie zierlicher und niedlicher Sachen hergestellt wird, so jung seine Erfindung auch ist, hat dennoch schon seine Geschichte und, wenn man so sagen darf — seinen Stammbaum, worunter Namen von bestem, wissenschaftlichem Rufe. Stehen doch Boettger und Schönbein, die Erfinder des Pyroxylin (Schiesswolle) obenan. Dann war es Seely, welcher zuerst die Beobachtung gemacht haben soll, dass Pyroxylin in einer alkoholischen Campherlösung sich auflöst; denn gerade hiervon hängt die Erfindung des Celluloids ab. Aber auch auf einer der Londoner Weltausstellungen ward von einem gewissen Parkes ein nach ihm „*Parkesin*“ genannter Stoff nebst daraus gefertigten Artikeln ausgestellt, der viele Aehnlichkeit mit unserem Celluloid hat, so dass man dieses „Parkesin“ fast als seinen Vorläufer betrachten könnte. Sodann gehört sicherlich das ebenfalls in England unter dem Namen „*Xylonit*“ aus Holzfaser gewonnene Product zu derselben Familie. Während aber die Fabrication des Parkesin eingestellt wurde, weil dessen Herstellungskosten zu hoch kamen, fand das Xylonit nur laue Aufnahme, da es zu mangelhaft und unansehnlich war. Erst den Gebrüdern Hyatt zu Newark, N. J., gelang es nach langjährigem Experimentiren, einen Stoff herzustellen, der von ihnen Celluloid genannt wurde, welcher sich jetzt beinahe die halbe Welt erobert hat.

Die Geschichte des Celluloids mahnt, soweit es den letzteren Punkt betrifft, an die Geschichte der Erfindung des (vulkanisirten) Kautschuk. Denn diese Erfindung, wie jene des Celluloids, verschaffte den verschiedensten Industriezweigen ein Verarbeitungs-Material, dessen Eigenschaften in den bisher zur Verfügung gestandenen Rohstoffen entweder gar nicht, oder nur theilweise in solcher Vollendung vorhanden waren. Leider war es Goodyear, dem Erfinder des vulkanisirten Kautschuk und Gründer der grossen Gummi-Industrie, der mit den grössten Schwierigkeiten zu kämpfen hatte, nicht vergönnt, die Früchte seiner Arbeit in dem Maasse zu geniessen, wie es den Gebrüdern Hyatt gelungen ist, welche schon seit 5 Jahren die ausschliessliche Fabrication des Celluloids in ihrer

Fabrik in Newark in grossartigstem Maasstabe betreiben. Durch den glänzenden Erfolg der Erfinder des Celluloids angespornt, verlegten sich auch andere Erfinder auf die Herstellung von Materialien, welchen eine ähnliche Verbreitung wie dem Celluloid prophezeit wurde, wie das aus Ochsenblut erzeugte „*Hemacit*“ und das jüngst in den Markt gebrachte „*Crystalline*“; doch vernimmt man verhältnissmässig wenig von ihnen. Das Celluloid hingegen macht, nebst dem Papier und dem Kautschuk, den Eroberungszug durch die Welt, trotz aller Anfeindungen, die es von missgünstigen und alles Neue bemängelnden Federn zu erleiden hatte. Das Celluloid ist nach Dr. Wahl's Definition nichts Anderes, als eine Art solid gemachten Collodiums, hervorgebracht durch Auflösung von Pyroxylin in Campher mittels Wärme und Druck. Was die dazu passenden oder nothwendigen Materialien betrifft, so dienen zur Fabrication des Celluloids eigentlich alle Körper, welche den Holzfaserstoff, die Cellulose, besitzen. Doch wird hauptsächlich verwendet: Papier, Baumwolle (Abfall der Baumwollfabriken), Leinen, Hanf, Lumpen, welche sehr fein und vollkommen frei von fettigen Bestandtheilen sein müssen; ferner gewisse weisse Holzarten, die Stengel faseriger Pflanzen, wie z. B. des Ginsters, welche zum grössten Theile aus Pflanzenzellen bestehen etc. Wird nun diese vegetabilische Faser, Cellulose, einige Minuten lang in eine conc. Mischung von Schwefelsäure (5 Thle.) und Salpetersäure (2 Thle.) gelegt, dann aber herausgenommen, ausgewaschen und getrocknet, so erhält man eine Art Pyroxylin (Schiesswolle), das nunmehr in gewissen Auflösungsmitteln löslich ist, während solche auf die Cellulose nicht die geringste Einwirkung ausübten. Wird aber Pyroxylin in einer Mischung von Alkohol und Aether aufgelöst, so erhält man eine schleimige, dicke, durchsichtige Flüssigkeit, aus welcher das Collodium gewonnen wird, welches den Photographen zur Herstellung ihrer Bilder ganz unentbehrlich ist. Dadurch aber, dass man herausfand, Pyroxylin löse sich in Campher ebenso gut auf, ward der Erfindung des Celluloids der Weg gebahnt; denn es unterscheidet sich vom Collodium nur durch sein Auflösungsmittel. Pyroxylin in Alkohol und Aether aufgelöst, giebt das Collodium, während es, in Campher aufgelöst, unser Celluloid erzeugt. Nur muss das Pyroxylin vor der Auflösung fein zerschnitten oder gemahlen werden, und der dasselbe lösende Campher durch Einfluss von Wärme und Druck, und zwar in einem geschlossenen Apparate, unterstützt werden, um die Verflüchtigung des Camphers zu verhindern.

Das Verfahren, wie es im Allgemeinen in der Fabrik zu Newark, N. J., ausgeführt wird, ist in Kurzem Folgendes: Pyroxylin wird in einer Maschine, ähnlich wie man sie in der Papierfabrication anwendet, unter Wasser zu einer feinen Ganzzeugmasse gemahlen. Diese Masse wird dann in einem durchbrochenen Gefässe einem kräftigen Drucke unterworfen, um den grösseren Theil der Feuchtigkeit herauszupressen. Diese Masse wird dann gründlich mit fein zerstossenem Campher gemischt, im Verhältnisse von 1 Gewichtsthl. Campher auf 2 Gewichtsthle. Pyroxylin. Dieser Masse werden, je nach den Erfordernissen der Artikel, welche daraus gefertigt werden sollen, gleich die nöthigen Farben oder andere Materialien, welche ihr eine grössere Festigkeit oder sonst eine besondere Eigenschaft geben sollen, beigegeben und auf das innigste verbunden. Nachdem diese Mischung geschehen, wird die Masse einem starken Drucke ausgesetzt, um die etwa noch in ihr zurückgebliebene Feuchtigkeit vollends auszutreiben und dabei gleich die innigste Vermengung des Camphers mit dem Pyroxylin zu erreichen.

Die gut getrocknete und compacte Masse wird sodann in ein offenes Gefäss, eine Art von Form mit Dampfmantel, gebracht, in welches ein solider Kolben oder Stösser passt, und unter hydraulischem Drucke bis zu einer Temperatur von 300°F. (= 150°C.) erhitzt. Bei diesem Hitzgrade schmilzt der Campher, und da er sich nicht verflüchtigen kann, löst er die Pyroxylinmasse auf. Dies geht, sobald der erforderliche Hitzegrad erreicht ist, äusserst rasch von statten, und man erhält dann als Product das Celluloid. Nachdem die Masse hierauf aus der Presse genommen, wird sie hart, bleibt aber dabei doch elastisch und lässt sich auch wieder leicht erweichen. Darin bestehen eben die charakteristischen Eigenschaften dieses merkwürdigen Stoffes. Ein grosser Theil des Camphers, der in demselben enthalten ist, scheint gebunden zu sein, so dass seine Neigung, sich zu verflüchtigen, wenn er der Luft ausgesetzt, praktisch vollständig aufgehoben ist.

Abweichend von dem beschriebenen Verfahren zur Herstellung des Celluloids sind jedoch in der Fabrik zu St. Denis bei Paris einige Neuerungen eingeführt worden, welche hauptsächlich in der Behandlung der Cellulose bei der Bildung des Pyroxylins bestehen. Dort dienen zur Herstellung des Pyroxylins Behälter, die ganz oder zum Theil aus Glas oder ähnlichem, Säure widerstehenden Materiale gefertigt sind. Durch eine Wasserkühlung im Boden wird die Temperatur auf 20 bis 25°C. erhalten. Im ersten Behälter befindet sich schon gebrauchtes Säuregemisch. In diesem wird Cellulose 10 bis 15 Minuten lang umgerührt, darauf ausgepresst und in dem zweiten Behälter in frisches Säuregemisch gelegt. Letzteres besteht aus einer Mischung von 3 Thln. Schwefelsäure von 1,834 spec. Gew. und 2 Thln. gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure. Die noch mit Säure imprägnirte Masse wird tüchtig gewaschen und ausgepresst, und dann auf 100 Thle. Pyroxylin mit 42 bis 50 Thln. Campher vermischt. Diese Substanzen werden sehr innig mit einander vermengt, mit einem sehr widerstandsfähigen Gewebe umgeben und dann in einem Haar-Pressbeutel eine Stunde oder länger dem Drucke einer Presse ausgesetzt. Die in den Presstüchern sich bildenden Kuchen werden dann in eine heisse Cylinderpresse zu dünnen Platten gepresst und hierauf in einem luftleeren Raume in Gegenwart von Feuchtigkeit absorbirenden Substanzen, wie geschmolzenes Chlorcalcium, concentrirte Schwefelsäure etc. getrocknet.

Diese erhaltenen dünnen Platten können durch Wärme oder Druck, sowie Benetzung mit Alkohol, Aether vereinigt, sowie mit harzigen und anderen Substanzen, Farbstoffen etc. gemengt werden, bis eine Masse von gleichmässiger oder marmorirter Färbung erzeugt wird. Bemerkenswerth hierbei ist besonders, dass die Nicht- oder Schwer-Entzündbarkeit des Pyroxylins dadurch bewirkt wird, dass man das Pyroxylin in einer Lösung von kieselsaurem Natron auswäscht und dann phosphorsaures Ammoniak oder Natron, borsaures Blei, oder endlich Flussmittel, welche in der Porcellan- oder Glasmalerei angewendet werden, beisetzt. (Der Techniker 1879. 74.)

Patente: H. J. E. Hennebutte und J. J. R. de Jeannel Mesnard, Anglet und Biarritz. *Verarbeitung ammoniakalischer Flüssigkeiten auf Ammoniaksalze.* Ammonsulfat: durch Vermischen der Ammoniakwässer mit Alaun oder Ammonsulfat; Salmiak mit Calciumeisenchlorid, dessen Darstellung aus Eisenerz beschrieben ist. (D. P. 8171 vom 4. Mai 1879.) — Ernest Solvay, *Ammoniaksodaprocess.* Neuerungen: Anwendung „gekörnten" Kalkes zur Zersetzung der Salmiaklösung (Löschen des Kalkes in einer Lösung von $CaCl_2$ oder NH_4Cl); Destillationsapparat für H_3N. Ausserdem noch verschiedene Apparate. (D. P. 8180 v. 5. Juli 1879.) — Chemische Fabrik Rheinau, Mannheim. *Befreiung der rohen Soda- und Pottaschenlaugen von Schwefel.* Zusatz von 1 p. m. Mangansalz, Erwärmen auf 50—60° und Einblasen von Luft. Das MnO_2 überträgt den O auf die Sulfide. (D. P. 8409 v. 22. Juli 1879.) — Rich. Vine Tuson, Erith. *Desinfectionsmittel.* Mischung eines Sulfits, Disulfits oder Hyposulfits mit Chloriden, Sulfaten und Acetaten des Eisens, Mangans, Aluminiums etc. (D. P. 8545 v. 8. Juli 1879.) — F. Osann, *Benutzung von Destillationsgasen beim Schmelzen in Flussstahlflammöfen.* (D. P. 242 vom 15. Juli 1877.) — R. M. Daelen, *Reduction geschmolzener Eisenerze* in der Bessemerbirne. Unter Verwendung eines Eisens, welches beim Bessemerprocesse eine hohe Temperatur giebt, soll man flüssige Eisenerze in die Birne leiten. (D. P. 1485 v. 8. Aug. 1877.) — S. R. Smyth, Manchester. *Terrassenofen zur Eisendarstellung.* (D. P. 3200 v. 19. April 1878; Polyt. J. **235**. 124.)

Inhalt: Arnstein, L., u. J. M. A. Kramps, Einw. von Aethyljodid auf Jodessigsäureäthylester 325. — Berthelot, Bildungswärme der Oxyde des Stickstoffes 321. — Briem, H., Ansäuren alkalischer Maischen 328. — Cannizzaro, St, Untersuchung von vier Turiner Wässern 327. — Celluloid, Erfindung und Herstellung 334. — Chemische Fabrik Rheinau, Befreiung der rohen Soda- u. Potta'schenlaugen von Schwefel 336. — Conrad, M., u. A. Bischoff, Synthese mittels Malonsäureäthylester 325. — Daeben, Reduction geschmolzener Eisenerze 336. — Dietrich-Helfenberg, Eug., Vaseline 330. — Duvillier, E., Amido- a-Oxycapronsäure 324; Synthese der Dimethylakrylsäure 324. — Duvillier, E., u. A. Buisine, Bildung von salpeters. Tetramethylammonium 327. — Egleston, T., Goldscheidung in Californien 328. — Erlenmeyer, E., Oxypropions. 324. — Fabini, Ed., Verh. der Vaselinesorten zu Jodtinctur 330. — Fresenius, R., Vergleichende Untersuchung über Vaseline 329. — Friedel, C., u. A. Ladenburg, Aethylreihe des Siliciums 326. — Funaro, A., u. L. Danesi, Succinin 326. — Gutzkow, F., Darst. von Soda aus Sulfat mittels Kalk u. Schwefel 328. — Harrow, G. H. U. Producte der Schwefelsäurespaltung des Diacetsuccinsäureesters 325. — Hell, C., u. O. Mühlhäuser, Einw. des fein vertheilten Silbers auf Brombuttersäureäthylester 325. — Hennebutte, H. J. E., u. J. J. R. de Jeannel Mesnard, Verarbeitung ammoniakalischer Flüssigkeiten auf Ammoniaksalze 336. — Herman, D., Verflüchtigung fester Körper im Vacuum 321. — Hermann, F., Anzahl der isomeren Paraffine der Formel $C_nH_{2n} + 2$ 321. — Hill, H. B., Mucobromsäure 325. — Houzeau, A., Mineralwässer von Rouen- u. Forges-les-Eaux 327. — Jahn, H., Zersetzung einfacher organischer Verb. durch Zinkstaub 323. — Jean, F., Verfälschung des Natronwasserglases 328. — Justum, C. S., Best. des Kohlenstoffgehaltes in Eisen u. Stahl 329. — Kinkelin, Oxypropionsäure 324. — Kühlmann, F., Platinretorte zur Concentration der Schwefelsäure 328. — Lieben, A., Untersuchung von vier Turiner Wässern 327. — Lunge, G., Bericht der englischen Sodafabrik- Inspection 328. — Masino, F., Verb. der Myristinreihe 324. — Meunier, St., Künstliche Darst. der natürlich vorkommenden Aluminiumsilicate u. Alkali-Silicoaluminate 327. — Morris, G. H., a-Methylhydroxybernsteinsäure 324. — Muir, M. M. P., chemisches Gleichgewicht 321. — Osann, F., Benutzung von Destillationsgasen beim Schmelzen in Flussstahlflammöfen 336. — Papst, J. A., continuirliche Methode zur Darst. des Essigsäure-Aethyläthers 325. — Roster, G., Best. des Schmelzpunktes organischer Körper 321. — Schiff, H., Farbstoffbasen aus Furfurol 325. — Schneider, G. H., Umkehrung der Rotationsrichtung der gewöhnl. Aepfelsäure 324. — Siemens, F., Regenerativbeleuchtung 329. — Smith, J. L., Meteorit von Estherville 327. — Smyth, S. R., Terrassenofen zur Eisendarstellung 336. — Solvay, E., Ammoniaksodaprocess 336. — Stolba, Fr., Sogen. „Chloraluminium" der Tuchfabriken 328; Marseiller Seife 330. — Stolba, Fr., Rohes Aluminiumsulfat 328. — Thomsen, Jul., Bildungswärme des Ammoniaks 321. — Tuson, R. V., Desinfectionsmittel 336. — Urech, F., Einwirkung von Kaliumcarbonat auf Isobutylaldehyd 326; Dampfdichte des zähflüssigen Polymeren des Isobutylaldehydes 326; Reaction zwischen Kaliumcyanid, Rhodankalium, Aceton und wässeriger Salzsäure 326. — Wallace, W., Form, in welcher der Schwefel in der Kohle existirt 329. — Wallach, O., u. J. Kamenzki, Entstehung von Basen aus substituirten Säureamiden 327. — Wallach, O., und E. Schulze, Basen der Oxalsäurereihe. 327. — Wallach, O., und E. Stricker, Oxaläthylin u. Chloroxalallylin 327. — Wartha, V., Explosion beim Erhitzen eines Weines 329. — Watson, Portlandcement 329.

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

No. 22. **Chemisches Central-Blatt.** 2. Juni 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot, Ueber einige *Verbindungen der Halogene.* 1. *Einfachchlorjod.* Die Bildungswärme desselben wurde durch Analyse und Synthese bestimmt. a. *Analyse.* Reines Chlorjod wurde im Calorimeter in wässeriger schwefliger Säure oder auch in einer Jodkaliumlösung gelöst und dann durch SO_2 reducirt, so dass das Endresultat immer Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff war:

$$JCl + 2SO_2 \text{ verdünnt} + 4HO = HCl \text{ verd.} + HJ \text{ verd.} + 2(SO_3,HO) \text{ verd.}$$

Das erste Verfahren gab +42,1 cal, das zweite +40,6; Mittel 41,35. Hieraus ergiebt sich unter Benutzung früherer Bestimmungen:

J fest + Cl Gas = JCl fest, entw. . . . . +6,6 cal.,

b. *Synthese.* Chlorjod wurde im Calorimeter erzeugt, indem man erst Chlorgas (430 ccm in einem dünnen Glasballon) im Wasser löste und dann eine äquivalente Menge Jod zufügte:

J fest + Cl Gas = JCl fest, entw. . . . . +6,8 cal;

oder beide Elemente gasförmig:

J Gas + Cl Gas = JCl fest entw. . . . . +12,1.

Für Berechnung auf den festen Zustand fehlen noch die nöthigen Daten. Nimmt man aber an, dass die Umwandlung von gasförmigem in festes Chlor ebenso viel Wärme entwickelt wie die des Broms, 4,1, so berechnet sich der Werth +2,7. — Die *Schmelzungswärme* des JCl wurde bestimmt, indem man die überschmolzene Verbindung in schwefliger Säure löste, wobei sich im Mittel 43,6 entwickelte. Für festes JCl wurde 41,3 gefunden, also ist die Schmelzungswärme von JCl (162,5 g) = 2,3. — Die Bildung flüssigen Chlorjodes aus Chlor- und Jodgas würde +9,8, aus flüssigem Jod +11,3 entwickeln.

2. *Dreifach-Chlorjod.* a. *Synthese:*

J fest + Cl_3 Gas = JCl_3 fest, entw. . . . . +15,5,

b. *Analyse* (wie oben ausgeführt) entw. . . . . +17,1,

Mittel +16,3; für Jod Gas hat man: . . . . +21,7,

JCl fest + Cl_2 Gas entw. . . . . + 9,5.

Doch sind diese Zahlen nicht sehr zuverlässig wegen der Langsamkeit der Bildung und der Dissociation des JCl_3. Es zeigt sich jedoch so viel, dass bei der Bindung des ersten Aeq. Jod $1^1/_2$ Mal so viel Wärme entwickelt wird als bei der der anderen

3. *Bromjod.* Beide Elemente verbinden sich leicht direct. Man fand

J fest + Br flüssig = JBr fest, entw. . . . . + 2,47,

oder für festes Brom:

J fest + Br fest = JBr fest, entw. . . . . + 2,34,

oder endlich Br und J gasförmig:

J Gas + Br Gas = JBr fest, entw. . . . . +11,9.

Diese Zahl kommt der für die Bildung von festem JCl aus Jod- und Chlorgas gefundenen, 12,1, nahe.

4. *Chlorbrom.* Beide verbinden sich direct, aber die Verbindung bleibt flüssig und bietet alle Anzeichen einer Dissociation:

Cl Gas + Br flüssig = BrCl flüssig (?) . . . . +0,60,

mit Bromgas +4,6.

6. *Jodjodkalium*, KJ_3, krystallisirtes, nach JOHNSON (**77.** 35) bereitet, wurde in sehr concentrirter Jodkaliumlösung, und andererseits Jodkalium und Jod nach einander in derselben Lösung gelöst. Da der Endzustand der gleiche ist, so muss die Differenz der Bildungswärme von KJ_3 entsprechen:

Auflösung von KJ in dem 30 fach. Gewichte (KJ + 19 HO) .	—2,56
Auflösung von J_2 in obiger Lösung	—0,78
Summa	—3,34.
Auflösung von KJ_3 unter denselben Bedingungen	—3,38

Hieraus ergiebt sich, dass der Gleichung

$$KJ \text{ fest} + J_2 \text{ fest} = KJ_3 \text{ fest}$$

ein thermischer Effect nahezu = 0 entspricht. Bezieht man aber die Reaction auf den gasförmigen Zustand, so hat man

$$KJ \text{ fest} + J_2 \text{ Gas} = KJ_3 \text{ fest, entw. (bei } 0^0) \ldots + 10{,}8.$$

Die KJ-Lösung enthielt in 1 kg: 492,5 g Salz, im Liter 757 g; die Dichte war 1,537. Die spec. Wärme 0,515, d. h. 1 ccm entspricht 0,79 Wasser. Man bemerkt, dass die Lösungswärme des KJ in dieser Lösung, —2,56, nahezu der Hälfte der Lösungswärme desselben Salzes in Wasser (—5,3) gleichkommt. Hieraus folgt, dass die Verdünnung solcher Flüssigkeiten ebenso viel Wärme absorbirt, als die ursprüngliche Auflösung.

7. *Jod und Jodkalium.* Die Lösung von J_2 in conc. KJ absorbirt (s. o.) —0,78, also etwa $^1/_4$ von der Schmelzungswärme des Jods. Die Lösung von flüssigem Jod in derselben Flüssigkeit bei 0° würde +1,5 entwickeln; es ist deshalb unrichtig, die Lösungswärme des Jods als Null zu betrachten. Sie nimmt ab, wenn man mit verdünnterem Jod arbeitet. Allein auch mit einer Flüssigkeit, welche $^1/_2$KJ in 1 l enthält, was nahezu $KJ + 110 H_2O_2$ entspricht, entwickelt die Lösung von J_2 (in Gegenwart von 12 KJ) noch —0,26. Mit gasförmigem Jod würde man +10,5 (in verd. KJ) und +10,0 (in conc. KJ) erhalten.

8. *Brombromkalium*, KBr_3 (?). Brom löst sich reichlich in Bromkaliumlösung.

$$Br_2 \text{ flüssig gelöst in } 5 KBr\ (KBr + 28 HO) \text{ entw.} \ldots + 3{,}53.$$

Mit festem Brom würde man +3,3, mit Gas +11,5 haben, welcher letzte Werth nahe der Lösungswärme von Jodgas in KJ (+10,0) steht. — Vf. hat auch KBr_3 zu bilden gesucht, indem er 2 Aeq. KBr mit 1 Aeq. Br (also überschüssiges Salz) in Berührung liess. Er erhielt eine krystallinische orange Verbindung, welche indess alle Anzeichen der Dissociation trug. Diese Verbindung wurde in conc. KBr-Lösung gelöst und die dabei entwickelte Wärmemenge gemessen. Man kann letztere mit der vergleichen, welche durch successive Lösung von Br in KBr auftritt, und findet so die Wärme, welche durch Verbindung von flüssigem Brom mit überschüssigem festen KBr frei wird. Es wurde gefunden:

$$Br_2 \text{ flüssig} + n KBr, \text{ entw.} \ldots + 2{,}94.$$

Bezieht man diese Zahl auf das Tribromid, so hat man

$$KBr \text{ fest} + Br_2 \text{ flüssig, entw.} \ldots + 2{,}94;\ Br_2 \text{ fest} \ldots + 2{,}7,$$

ferner berechnet sich:

$$KBr \text{ fest} + Br_2 \text{ Gas bei } 0^0 \ldots + 10{,}9.$$

Diese Zahl ist fast identisch mit der Bildungswärme des KJ_3 aus Jodgas, +10,8, und steht auch der bei Cl_2 + JCl entwickelten, +9,5, nahe. — Die benutzte KBr-Lösung enthielt in 1 kg 323 g Salz, im Liter 416 g; ihre Dichte war 1,288; ihre spec. Wärme 0,668, d. h. 1 ccm ist gleich 0,87 Wasser. — Die Lösungswärme des KBr in dem dreissigfachen Gewichte einer solchen Lösung bei 15° wurde = —3,45 gefunden, gleich $^2/_3$ der für Wasser erhaltenen Zahl.

Schliesslich vergleicht Vf. die alkalischen Polyjodide und Polybromide mit den Polysulfiden und Superoxyden. Die Neigung zur Bildung von Verbindungen, welche mehrere Aequivalente des betreffenden Metalloides enthalten, ist für den Schwefel und den Sauerstoff, gegenüber den Halogenen, nicht charakteristisch: es existirt vielmehr ein Parallelismus zwischen diesen drei Classen binärer Verbindungen. Diese Beziehungen treten bei der Aequivalent-Bezeichnung der Formeln deutlich hervor, während sie durch die atomistische Schreibweise markirt werden. (C. r. **90.** 841—46. [12.*] April.)

Berthelot, Ueber die *reciproken Verdrängungen der Halogene.* Bekannt sind die Fälle, in denen Jod und Brom durch Chlor, Jod durch Brom aus seinen Metallverbindungen verdrängt wird: alles im Einklange mit der thermochemischen Theorie. In der That hat man für gasförmige Halogene:

K + Cl = KCl entw.	+105,0
K + Br = KBr entw.	+100,4
K + J = KJ entw.	+ 85,4.

Die umgekehrten Reactionen sind unter unveränderten Bedingungen nicht realisirbar, wohl aber unter besonderen, sei es infolge der Dissociation der primitiven Verbindungen, sei es

infolge der Bildung secundärer Verbindungen. Es genügt, dass hierbei eine grössere Wärmemenge entwickelt, als bei der directen Substitution absorbirt wird.

Die Substitution von Jod für Brom würde nach der Gleichung $J_4 + KBr = KJ_3 + JB$ erfolgen, welche (für Jodgas)

$$-15 + 22{,}7 = +7{,}7$$

ergiebt. Die Substitution von Brom für Chlor erfolgt nach $Br_4 + KCl = KBr_3 + BrCl$, welche entwickelt

$$-4{,}6 + 15{,}5 + \alpha = +10{,}9 + \alpha.$$

(α ist hier die Wärme, welche dem dissociirten Theile von BrCl entspricht).

Diese beiden Reactionen erscheinen demnach realisirbar unter den doppelten Bedingungen, dass die Verbindungen KBr_3, KJ_3 und BrCl bei der Versuchstemperatur, d. h. bei 400—500° wirklich existiren können und dass die latente Verdampfungswärme der beiden Elemente mit in Wirkung tritt. Man darf demnach die reciproken Reactionen der oben aufgeführten normalen Substitutionen nicht von vornherein für unmöglich erklären. Nach Potilitzin wäre sogar die umgekehrte und limitirte Vertretung von Chlor durch Brom ein allgemeines Factum, doch meint Vf., dass die von diesem Chemiker beobachteten Thatsachen von irgend einer fremden Reaction herrühren, bei welcher andere Elemente und Verbindungen einer anderen Ordnung mit einwirken. In der That lässt sich leicht zeigen, dass Bromkalium, in einer Röhre mit Jod fast bis zur Erweichung des Glases erhitzt, nach der Abkühlung Jod, ebenso Chlorkalium mit Brom eine Spur Brom enthält. Diese Reactionen treten aber nicht ein, wenn man gewisse secundäre Reactionen von Seiten der Luft oder des Sauerstoffes oder der Substanz des Glases verhütet. Dies zeigt Vf. durch Versuche, deren Beschreibung wir hier übergehen. Er schliesst daraus:

1. Die umgekehrte Substitution von Brom für Chlor und von Jod für Brom ist a priori möglich, wenn die durch die Bildung secundärer Verbindungen die durch directe Substitution absorbirte Wärme übersteigt; sie regelt sich dann nach dem Grade der Dissociation der secundären Verbindungen.

2. Diese Substitution ist ferner möglich, wenn man die Hitze bis zu der Temperatur steigert, bei der die metallischen Chloride, Bromide und Jodide dissociirt werden, weil dann das in Opposition gesetzte Halogen in Wirklichkeit freies Metall findet: wird dabei das durch Dissociation abgeschiedene Element beseitigt, so dass es während der Abkühlung nicht wieder einwirken kann, so bleibt die neu entstandene Verbindung bestehen.

3. Diese Substitution tritt nicht ein, weder für Chlorkalium und Brom, noch für Bromkalium und Jod, wenn man nur bis gegen 400° erhitzt und die Einwirkung der Luft oder der Substanz des Glases verhütet. (C. r. **90**. 893—96. [19.*] April.)

3. Anorganische Chemie.

Hans Schulze, Ueber die *Oxydation von Haloidsalzen*. Vf. beschreibt das Verhalten von freiem und nascirendem Sauerstoff gegen viele Metallchloride, -jodide, -bromide und fluoride für sich oder bei Gegenwart von Säureanhydriden, sowie das Verhalten von Säureanhydriden gegen Haloidsalze bei Abwesenheit von Sauerstoff. (J. pr. Chem. [N. F.] **21**. 407—43. 2. April. [Dec. 1879.] Freiberg i. S.)

T. Carnelley und **W. Carleton Williams**, *Schmelzpunkte und Siedepunkte einiger unorganischer Substanzen*. Es wurde gefunden:

	Schmelzp.		Schmelzp.		Siedepunkt
Tellur	455°	$KClO_4$	610°	Cu_2Cl_2	954—1032°
$TeCl_2$	209	KJO_3	560	Cu_2Br_2	861—954
$TeCl_4$	224	KJO_4	582	Cu_2J_2	759—772
$TeBr_2$	280	BiJ_3	439	$CdBr_2$	806—812
Cu_2Br_2	504	$BeCl_2$	585—617	CdJ_2	708—719
Rb_2CO_3	837	$BeBr_2$	585—617	PbJ_2	861—954
CsCl	631	Fe_2Cl_6	306—307	$TeBr_2$	339
$NaBrO_3$	381				

Zwischen den Haloidsalzen des Hg und Cu ergiebt sich folgende eigenthümliche Beziehung:

		Chloride	Bromide	Jodide
Quecksilber	Schmelzp.	287°	244°	241°
	Siedepunkt	303°	319°	349°
Kupfer	Schmelzp.	[illegible]	[illegible]04°	601°
	Siedepunkt		[illegible]°	760°

Mit steigendem Moleculargewichte sinken also bei den Hg-Salzen die Siedepunkte und steigen die Schmelzpunkte, während bei den Cu-Salzen umgekehrt die Schmelzpunkte steigen und die Siedepunkte sinken. (J. of the Chem. Soc. **37**. 125–27. März.)

W. Spring, Ueber die *Nichtexistenz der Pentathionsäure*. Vf. resümirt (gegen Kessler S. 113) nochmals das von ihm hierüber früher Nachgewiesene. (Lieb. Ann. **201**. 377 bis 380. Februar.)

A. Michaelis und **B. Landmann**, Ueber die *Constitution der selenigen Säure*. Die schweflige Säure wird vielfach als Wasserstoffsulfosäure, $H.SO_2OH$, aufgefasst. Die selenige Säure aber verhält sich als wahre Dihydroxylsäure, $SeO(OH)_2$, und völlig verschieden von jener. (Ber. Chem. Ges. **13**. 656—57. 12. April. [März.] Carlsruhe.)

Erving G. M. Conechy, Ueber den *Schmelzpunkt des Arsens*. Dieser wird verschieden angegeben, Vf. brachte, um ihn zu bestimmen, in eine Probirröhre ausser Arsen etwas Chlorsilber, Silberphosphat und Jodzink, und erhitzte sehr langsam. Sobald sich ein deutliches Sublimat von Arsen gebildet hatte, entfernte man die Wärmequelle u. fand das Jodzink vollständig geschmolzen, das Chlorsilber zusammengesintert. Das Arsen kann sich also nicht unter 446° (Schmelzp. des Jodzinks) und nicht über 457° (Schmelzp. des Chlorsilbers) verflüchtigen. (Chem. N. **41**. 189. 23. April. Glasgow.)

Josiah P. Cooke, Das *Atomgewicht des Antimons*. Zur Bestimmung desselben eignet sich am besten das Antimonbromid. Vf. veröffentlicht die Resultate einer Reihe von Analysen, welche mit grosser Uebereinstimmung das Atomgewicht 120 (statt 122, oder 122.3. vergl. Kessler **79**. 453) ergeben, wenn Ag = 108 und Br = 80. (Proc. of the Amer. Ass. of arts and sc. 10. März; Chem. News **41**. 201—3. 30. April.)

A. Villiers, Ueber *krystallisirte Oxalsäure*. Man kennt bis jetzt nur die Säure $C_4H_2O_8$, 4HO (Alte Formeln!) in Form von Krystallen. Verf. erhielt auch die Säure $C_4H_2O_8$ krystallisirt, indem er 1 Thl. gewöhnliche Oxalsäure in 12 Thln. Schwefelsäure warm löste u. stehen liess: nach einigen Tagen, manchmal erst nach einigen Monaten hatten sich Octaëder von obiger Formel ausgeschieden, rhombisch (im Originale näher beschrieben); die gewöhnliche Oxalsäure krystallisirt bekanntlich klinorhombisch. Die Krystalle zerfallen an feuchter Luft rasch unter Aufnahme von Wasser; sie sind fast ebenso stark hygroskopisch wie concentrirte Schwefelsäure; man erhält sie deshalb auch nur, wenn man ganz starke Schwefelsäure anwendet. (C. r. **90**. 821—22. [5.*] April.)

L. T. Wright, *Verbrennungsproducte des Leuchtgases*. Vf. zeigt, dass die von Ridout (S. 226) beobachtete Blaufärbung von Jodstärkepapier durch die Verbrennungsproducte des Leuchtgases nicht von *Ozon*, sondern von *salpetriger Säure* herrührt: es tritt keine Färbung auf, wenn vor der Verbrennung alle Ammoniakverbindungen aus dem Gase sorgfältig entfernt waren. (Chem. N. **41**. 169—70. 9. [1.*] April. London, Chem. Soc.)

Hans Jahn, Bemerkung zur *Einwirkung des Phosphoniumjodids auf Schwefelkohlenstoff* in Bezug auf die frühere Mittheilung Drechsels (**74**. 597), welche von ihm übersehen worden ist. (Ber. Chem. Ges. **13**. 614—15. 12. April. [18. März.])

Em. Schöne, Zur Geschichte der *Zersetzung* (sogen. Katalyse) des *Wasserstoffsuperoxydes* in Gegenwart von Alkalien und alkalischen Erden. Vf. weist auf die Thatsachen und Entwickelungen hin, die er bereits früher (**78**. 594 und 673) über diesen Gegenstand gegeben hat und welche sich in Berthelot's Theorie (S. 199) zum Theil wiederfinden. Im Uebrigen sei letztere unvollständig. (Ber. Chem. Ges. **13**. 623—27. 12. April. [11. März.] Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau.)

Em. Schöne, Zur Frage über *das Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes zu Jodkalium*. Vf. weist auf den Widerspruch hin, der zwischen seinen Mittheilungen hierüber (**79**. 211) und der Behauptung Berthelot's über die Nichteinwirkung beider Substanzen (S. 198 unt.) besteht, und erklärt letztere für eine irrige. (Ber. Chem. Ges. **13**. 628—29. 12. April. [11. März.] Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau.)

Berthelot, Ueber die *Stabilität des Wasserstoffsuperoxydes*. Das Wasserstoffsuperoxyd zersetzt sich spontan unter Bildung von Wasser und Sauerstoff, was sich daraus erklärt, dass bei dieser Zersetzung Wärme entwickelt wird:

$$HO_2 \text{ verdünnt} = HO + O \text{ entw.} \ldots\ldots +10{,}8,$$

es bedarf also nicht der Mitwirkung einer fremden Energie. Vf. hat einige Beobachtungen über den Gang dieser Zersetzung gemacht, die hier mitgetheilt werden sollen.

Eine Flüssigkeit, welche 3,85 g activen O, d. h. 8,18 g HO_2 und 0,15 g SO_4H im Liter enthielt, wurde bei 10—15° sich selbst überlassen. Folgendes sind die Mengen y des activen Sauerstoffes, welche sie nach einer Reihe von Tagen enthielt:

Tage	y	Tage	y	Tage	y	Tage	y
0	3,85	10 . . .	2,89	27 . . .	1,32	41 . . .	0,63
2	3,66	14 . . .	2,55	34 . . .	0,85	54 . . .	0,40
6	3,42	18 . . .	2,10	38 . . .	0,70	87 . . .	0,17
9	3,06						

Die Zersetzung geht anfangs proportional mit der Zeit nach der Formel $y = -0{,}094\,t = 3{,}85$, wodurch die Veränderung während des ersten Monats ausgedrückt ist. Von da ab aber verlangsamt sie sich mehr und mehr, ihre Vollendung würde sie erst nach mehreren Jahren erreichen, wie sich aus Proben ergiebt, die Vf. im December 1877 dargestellt hat und jetzt (April 1880) noch sauerstoffhaltig befunden wurde. Diese Verlangsamung ist eine Folge der Verdünnung und kann auch durch directen Wasserzusatz bewirkt werden. Eine Flüssigkeit mit 2,10 g activem O im Liter wurde mit 20 Vol. Wasser verdünnt, d. h. auf den Titer 0,100 per Liter gebracht. Nach 36 Tagen war der Gehalt der concentrirten Flüssigkeit auf 0,400 gesunken, während sich die verdünnte kaum geändert hatte. Nach 69 Tagen enthielt jene noch 0,172, diese 0,088 per Liter. Die Zersetzung der reinen oder sehr concentrirten HO_2 ist im Gegentheil viel rascher, als sich aus einer einfachen Proportionalität mit der Zeit ergeben würde. Darnach findet eine gewisse Zeit lang Proportionalität statt, und noch weiter hin tritt Verlangsamung ein.

Dieselben Erscheinungen beobachtet man beim *Ozon*. Ein trocknes Gas z. B., welches 53 mg Ozon im Liter enthielt, verlor in 24 Stunden 24 mg; nachdem es auf 22 mg gesunken war, verlief die Zersetzung 2 Wochen lang proportional mit der Zeit, bis noch 4 mg vorhanden waren; dann verlangsamte sich die Zersetzung mehr und mehr, und nach 2 Monaten war alles Ozon verschwunden.

Die Geschwindigkeit der Zersetzung variirt ausserordentlich mit der Gegenwart fremder Substanzen. Eine Flüssigkeit z. B. mit 1,66 g activem O und 0,009 g Salzsäure nebst einer Spur Chlorbarium im Liter zersetzte sich 2 Monate lang regelmässig nach der Gleichung:

$$y = -0{,}0182 + 1{,}66.$$

Das Gesetz ist dasselbe, aber die Geschwindigkeit fünf Mal geringer. Umgekehrt wird die Zersetzung durch Gegenwart von Alkali sehr beschleunigt. Temperaturerhöhung beschleunigt die Zersetzung aber um so weniger, je verdünnter die Lösung ist; doch kann selbst bei 100° HO_2 noch eine gewisse Zeit lang in der Lösung bestehen. (C. r. **90.** 897 bis 99. [19.*] April.

H. Chapman, Ueber *Natrium-Polysulfide*. Dieselben wurden durch directe Verbindung von Natrium- und Schwefel dargestellt. Vf. stellt die Existenz von Na_2S_5 fest, welche beim Erhitzen Schwefel und Na_2S_4 giebt, aber sehr schwer rein zu erhalten ist. Es scheint das höchste Sulfid zu sein. In einer Substanz, die mehr Schwefel enthält, als obiger Formel entspricht, ist der überschiessende Schwefel nur gelöst. Eine wässerige Lösung von Na_2S_5 entwickelt beim Erhitzen Schwefelwasserstoff; die Verbindung kann deshalb durch Erhitzen eines niederen Sulfides mit Schwefel nicht gewonnen werden. — Der Niederschlag, welcher entsteht, wenn man ein *Cadmiumsalz* zu einer Lösung von Na_2S_5 setzt, besteht aus Cadmiumsulfid und Schwefel, welcher durch CS_2 entfernt werden kann. — Vf. ist der Ansicht, dass das Pentasulfid ein Natrium-Tetrathiosulfat ist. Er hofft auch das Di- und Trithiosulfat darzustellen und hat in einigen Fällen eine Substanz, welche er für eine dieser Verbindungen hält: ihre dunkelgrüne Lösung zeigt eine Absorptionsbande. (Chem. News. **41.** 170. 9. [1.*] April. London. Chem. Soc.)

E. J. Maumené, Ueber das *kohlensaure Ammoniak*. Die Zusammensetzung desselben wurde verschieden gefunden. Deville: 44,6 CO_2, 22,65 NH_3, 33.05 HO. Vf. hat zwei Proben untersucht, welche sich in Geruch und Löslichkeit sehr verschieden verhielten, aber in der Zusammensetzung keine Abweichung zeigten. (C. r. **90.** 926—27. [19.*] April.)

K. Birnbaum und **C. Wittich**, Ueber das Verhalten der *wasserfreien alkalischen Erden gegen Schwefligsäureanhydrid*. BaO, SrO, CaO und MgO absorbiren bei höherer Temperatur SO_2, aber mit verschiedener Energie und verschiedener Schnelligkeit. (Ber. Chem. Ges. **13.** 651—53. 12. April. [März.] Karlsruhe.)

Em. Schöne, Ueber die *Zusammensetzung des Bariumsuperoxydhydrates*. Vf. kann sich mit der von Berthelot (S. 200) gegebenen Formel $BaO_2, 10H_2O$ nicht einverstanden erklären, sondern bleibt bei seiner früheren $BaO_2, 8H_2O$ stehen. Er führt dafür neuere Analysen an. (Ber. Chem. Ges. **13.** 803—7. 26. [6.] April. Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau.)

Karl Heumann, Zur Kenntniss einiger *Ultramarinverbindungen*. Einwirkung verdünnter Säuren auf *Silberultramarin*, Silberultramarin gegen Kochsalzlösung, Natronlauge; Einwirkung geschmolzener Haloidalkalimetalle auf Silberultramarin, Uebergang des Silber-

ultramarins in die Kaliumverbindung. — *Kaliumultramarin, Lithiumultramarin.* — Ueber *grünes Ultramarin* und sein Verhalten gegen Silbersalze. (Lieb. Ann. **201**. 262—291. C.-Bl. 1879. 227 und 466. 1880. 83 und 211.)

4. Organische Chemie.

H. F. Morley, Ueber *methylirte Dioxäthylenamine.* (Journ. Chem. Soc. **37**. 232—34. C.-Bl. 1879. 177.)

O. Wallach und **Ad. Liebmann,** Ueber die *Einwirkung von Alkoholen und Phenolen auf Säureimidchloride. Oxamethanchlorid,* $COOC_2H_5—CCl_2NH_2$, mit Benzylalkohol gab $C_9H_9NO_3$, Salzsäure und Chloräthyl; mit Isobutylalkohol $C_6H_9NO_3$; mit Gährungsamylalkohol $C_7H_{13}NO_3$; mit Phenol $C_8H_7NO_3$; immer spaltete sich Chloräthyl ab. Vff. besprechen die Structur der neu entstandenen Verbindungen und den Mechanismus der Reactionen. — Weiter folgen Mittheilungen über Einwirkung von *Benzanilidimidchlorid* auf Phenol. (Ber. Chem. Ges. **13**. 506—11. 22. [13.] März. Bonn.)

H. Morin, Ueber die *Gelose.* Unter diesem Namen beschrieb Payen im Jahre 1859 eine aus China von einer Flechtenart stammende Substanz, welche die Fähigkeit besitzt, ungefähr die 500 fache Menge Wasser, nachdem sie darin heiss gelöst war, in eine steife Gallerte zu verwandeln. Vf. hat eine Untersuchung der Gelose vorgenommen. Durch verdünnte Salpetersäure wird sie in Schleimsäure und Oxalsäure umgewandelt; heisses Wasser löst eine geringe Menge davon, um, wie erwähnt, damit eine Gallerte zu bilden; war aber das Wasser angesäuert (1 bis 10 p. c.), so bleibt die Masse nach dem Erkalten klebrig. Unter 2 bis 4 Atm. Druck löst heisses Wasser mehr davon auf und giebt eine festere Gallerte, erhitzt man aber unter 5—6 Atm., so bleibt die Substanz ebenfalls klebrig, jedenfalls infolge einer beginnenden Modification. Beim Verkohlen entwickelt die Gelose einen Geruch wie Gummi und hinterlässt zuletzt 3,88 p. c. Asche. Im frischen Zustande enthält sie 22,85 p. c. Wasser. Die Lösung dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach links: 10 g in 100 ccm Wasser gelöst in 0,20 m langen Röhren drehen — 4° 15′. Lässt man aber die Gelose in Wasser mit 1 p. c. Säure und verlängert die Einwirkung der Wärme, so kehrt sich der Sinn der Drehung um und geht bis + 4° 10′. Die rechtsdrehende Lösung reducirt die Kupferlösung und die Lösungen des Quecksilberchlorids und Chlorgoldes. (C. r. **90**. 924-26. [19.*] April.)

R. W. Atkinson, Ueber *persulfocyansaures Silber.* Vf. hat die Umstände, welche bei Bildung und Zersetzung dieses Salzes (**77**. 564) von Einfluss sind, näher untersucht und gefunden, dass die wechselnde Zusammensetzung desselben abhängt von der relativen Menge des zur Darstellung benutzten Silbernitrates, von der Temperatur und der Zeitdauer der Reaction. Die Einwirkung der Persulfocyansäure auf Silbernitrat ist folgende:

$$2\,H_2C_2N_2S_3 + 4\,AgNO_3 = (Ag_2C_2N_2S_3 + Ag_2S) + C_2N_2S_2 + 4\,NHO_3.$$

Die relative Menge der beiden mit einander gemischten Silberverbindungen ist je nach den genannten Umständen wechselnd. Der einzige hierbei noch nicht aufgeklärte Punkt ist die Existenz des Cyandisulfids $C_2N_2S_2$:

$$H_2C_2N_2S_3 = H_2S + C_2N_2S_2.$$

Das Cyanmonosulfid, welches aus Schwefelcyanwasserstoff besteht, ist bekannt, doch konnte bis jetzt eine höher geschwefelte Verbindung nicht isolirt werden. Es ist möglich, dass es beim Erhitzen mit Salpetersäure zersetzt wird:

$$C_2N_2S_2 + 4\,NHO_3 = 2\,CO_2 + 2\,H_2SO_4 + 3\,N_2.$$

Dies soll näher untersucht werden. (Journ. Chem. Soc. **37**. 226—32. April. Tokio, Japan.)

C. F. Mabery und **H. B. Hill,** Ueber die *Oxydationsproducte der Dimethylharnsäure.* Sie wird durch Salpetersäure und auch durch chlorsaures Kali und Salzsäure in *Methylalloxan und Methylharnstoff* übergeführt; im letzteren Falle entsteht auch in kleiner Menge ein in grossen wasserhellen Prismen krystallisirender Körper $C_5H_8N_2O_3$ mit sauren Eigenschaften. — Bei längerem Kochen mit Salpetersäure giebt die Dimethylharnsäure *Methylparaban,* es sind also in ihr die zwei Methylgruppen mit verschiedenen Harnstoffresten verbunden. (Ber. Chem. Ges. **13**. 739—40. 12. April. [12. März.] Cambridge.)

J. M. A. Kramps, Beitrag zur *Kenntniss der Ureïde.* Durch Einwirkung von Chlor auf *Schwefelhydantoïn* erhielt der Verf. weisse Krystalle eines chlorfreien Körpers $CS{<}^{NH-CH(OH)}_{NH-CO}$ + H_2O; mit Brom: *Dibromschwefelhydantoïn,* $C_3H_2ON_2SBr_2$. — *Schwefelhydantoïnsäure* wurde erhalten durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Schwefelharnstoff in der Kälte. — Aus Chloracetylharnstoff und Schwefelharnstoff entstand NH$_2$.CS.NH.CH$_2$.CO.NH.CO.NH$_2$ + HCl (oder nach Liebermann und Lange: ClC(NH$_2$)$_2$.S.CH$_2$.CO.NH.CO.NH$_2$); dieser Körper in wässeriger Lösung giebt mit H$_3$N seideglänzende Nadeln von Schwefelhydantoïn. — Aus Chloracetyldimethylharnstoff und Schwefelharnstoff entstand bei 70—80° ebenfalls Schwefelhydantoïn, in der Kälte aber Krystalle von NH$_2$.NH.CH$_2$.CO.N(CH$_3$).CO.NH(CH$_3$) + HCl, [oder nach L. und L.: Cl.C(NH$_2$)$_2$.S.CH$_2$.

$CO.N(CH_3).CO.NH(CH_3)]$. (Ber. Chem. Ges. **13**. 788—91. 26. [1.] April. Roermonde, Höhere Bürgerschule.)

O. Wallach und **L. Belli**, Ueber die *Umwandlung von Azoxybenzol in Oxyazobenzol.* Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure. (Ber. Chem. Ges. **13**. 525—27. 22. [13.] März. Bonn.)

James Stebbins, Ueber einige *Azokörper*. II. Mitth. Forts. v. 147.

Azobenzoloxycarboxylbenzol, $C_6H_5-N=N-C_6H_3<^{OH}_{COOH}$;
p-Azosulfoxybenzolphloroglucin, $C_6H_4(HSO_3)^4-N^1=N-C_6H_2(OH_3)_3$;
Azobenzoldiamidotoluol, $C_6H_5-N=N-C_6H_2(CH_3)(NH_2)_2$;
Diamidoazonaphtalin, $C_{10}H_7-N=N-C_{10}H_5(NH_2)_2$;
Azobenzolsulfokresol, $C_6H_5-N=N-C_6H_2(CH_3)(HSO_3)OH$.

(Ber. Chem. Ges. **13**. 715—18. 12. April. [10. März.] New-York.)

R. H. C. Nevile und **A. Winther**, Ueber die *sechs möglichen Dibromtoluole* und deren Derivate. In der Tabelle, welche Körner in seiner Arbeit: „Die Isomerie der aromatischen Verbindungen mit sechs Atomen Kohlenstoff" giebt, ist die Regel aufgestellt, dass ein Halogen oder die Nitrogruppe, in Anilin eingeführt, die Parastellung einnimmt. Körners Mittheilungen beziehen sich nur auf die Substitution eines zweiten H-Atomes in monosubstituirte Benzole, z. B. Anilin. Der Vf. meint indess, dass jenes Gesetz eine allgemeinere Geltung hat, und dass auch in den Homologen des Anilins, vielleicht auch noch in anderen Amidoverbindungen, das eintretende Halogen oder NO_2 immer, wenn möglich, zur NH_2-gruppe die Parastellung einnimmt. Ist diese durch eine andere Gruppe bereits besetzt, so sucht jene eine der Orthostellungen, in keinem Falle kann sie aber zur NH_2-gruppe in die Metastellung treten. Einige Versuche von Wroblewsky (**70**. 308; **71**. 422) scheinen mit dieser Regel im Widerspruch zu stehen. Vff. haben sie deshalb wiederholt und die Regel ganz correct gefunden. Sie erhielten ein Bromnitrotoluidin (Schm. 180,3°) von der Constitution, $(CH_3)^1(NH_2)^2Br^3NO_2{}^5$, während die von Wroblewsky's Substanz, (Schmelzpunkt 139°), $(CH_3)^1(NH_2)^2(NO_2)^3Br^5$ und von gewöhnlichem Nitroorthotoluidin, $(CH_3)^1(NH_2)^2(NO_2)^5$ ist. Die Vff. wollen demnächst das Dibromtoluol, in welchem beide Bromatome in der Metastellung zur CH_3-gruppe sind, und das Dibromtoluol 1, 2, 6 sowie das Tribrom- und Tetrabromtoluol in den Kreis ihrer Untersuchungen ziehen. (Chem. News. **41**. 192. 23. [15.*] April. London. Chem. Soc.)

R. Nietzki, Ueber einige *Derivate des Xylols:* Amidoazoxylol, p-Xylendiamin, Xylochinon, Hydroxylochinon. (Ber. Chem. Ges. **13**. 470—73. 22. März. Biebrich a. R.)

Oscar Doebner, Ueber die *Verbindungen des Benzotrichlorides mit Phenolen und tertiären aromatischen Basen.* III. Mitth. Forts. von **79**. 566. Die Reaction zwischen Benzotrichlorid und Resorcin erfolgt sehr vollständig unter Bildung von *Resorcinbenzoïn* bei 100° getrocknet, $C_{38}H_{30}O_9$, bei 130° getrocknet $C_{38}H_{26}O_7$ (vergl. die vorläufige Notiz S. 203). Dasselbe wird wie die entsprechende Phenolverbindung durch Reduction (in alkalischer Lösung mit Zinkstaub, besser in salzsaurer alkoholischer Lösung mit Zink) in eine Hydroverbindung verwandelt, welche alle Eigenschaften eines Phenols zeigt, sich in Alkalien farblos löst, durch Säuren krystallinisch daraus gefällt und durch Oxydationsmittel in einen Farbstoff übergeführt wird. Ihrer Zusammensetzung und Bildung nach ist sie jedenfalls *Tetroxytriphenylmethan*, $C_6H_5-CH<^{C_6H_3(OH)_2}_{C_6H_3(OH)_2}$. — Mit Brom giebt das Resorcinbenzoïn ein dem Eosin sehr ähnliches Product, $C_{19}H_{10}Br_4O_4$. Die Deutung seiner Constitution wird, da seine Bildung offenbar zunächst nach der Gleichung

$$C_7H_5Cl_3 + 2C_6H_6O_2 = C_{19}H_{14}O_4 + 3HCl$$

erfolgt, etwas complicirt durch das Ergebniss der analytischen Untersuchung, dass es bei verschiedenen Temperaturen mit verschiedenem Wassergehalte auftritt. Die Analyse der bei 130° getrockneten Substanz $C_{38}H_{26}O_7 = 2C_{19}H_{14}O_4-H_2O$ weist zunächst darauf hin, dass eine Anhydridbildung durch Austritt eines Moleküls Wasser aus zwei Molekülen des Complexes $C_{19}H_{14}O_4$ eintritt.

Wie auf Phenol und Resorcin wirkt das Benzotrichlorid auch auf die übrigen Phenole constant in dem Verhältnisse von einem Molekül zu zwei Molekülen des betreffenden Phenols ein unter Bildung von Farbstoffen, welche sämmtlich der Gruppe des Triphenylmethans angehören. In ihrem ganzen Charakter sind dieselben vollkommen parallel den entsprechenden Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen. Die Producte aus Benzotrichlorid mit den Kresolen, mit Brenzcatechin und Hydrochinon, mit Orcin und β-Naphtol sind gelb bis gelbroth. Mit Pyrogallussäure dagegen giebt das Benzotrichlorid genau wie die Phtalsäure einen blauen, mit α-Naphtol einen grünen Farbstoff. Diese durchgehende Aehnlichkeit, welche die Verbindungen des Benzotrichlorides einerseits und der Phtalsäure andererseits mit Phenolen zur Schau tragen, spricht sehr deutlich für die Auffassung der letzteren als Triphenylmethanderivate (Baeyer). Nach dem jetzigen Stande der Untersuchung leiten sich demnach drei analog constituirte Gruppen von Phenolfarbstoffen vom

Triphenylmethan ab. Am einfachsten constituirt ist die Gruppe der Benzotrichloridfarbstoffe, welche die eine Phenylgruppe des Triphenylmethans unverändert enthalten. An sie schliesst sich zweitens die Gruppe der Rosolsäure, bei welcher eine Hydroxylgruppe, und drittens die Gruppe der Phtaleïne, bei welchen eine Carboxylgruppe substituirend in jene Phenylgruppe des Triphenylmethans eingetreten ist. Als die Vertreter dieser drei Gruppen können die drei Leukoverbindungen aufgestellt werden:

$C_6H_5C{<}^{C_6H_4OH}_{H\ C_6H_4OH}$	$OHC_6H_4C{<}^{C_6H_4OH}_{H\ C_6H_4OH}$	$COOH.C_6H_4{<}^{C_6H_4OH}_{H\ C_6H_4OH}$
(Dioxytriphenylmethan.)	(Leukaurin.)	(Phenolphtalin.)

Auf die Verschiedenheit der Einwirkung des Benzotrichlorides und des Benzoylchlorides ist bereits früher (S. 203) hingewiesen. (Ber. Chem. Ges. **13**. 610—14. 12. April. [22.* März.] Berlin.)

Georg Bender, Einwirkung von *Chlorkohlensäureäther auf Phenole.* Vf. beschreibt verschiedene Producte, die er durch Einwirkung des genannten Aethers auf Hydrochinon, Resorcin, Brenzcatechin, Pyrogallussäure, Phloroglucin, o-, m- und p-Kresol, Orcin, α- u. β-Naphtol erhalten hat. (Ber. Chem. Ges. **13**. 693—703. 12. April. [25. März.] Berlin.)

F. Fittica, Ueber das *vierte Mononitrophenol.* Gegen NATANSON's Einspruch (S. 263) macht Vf. genaue Mittheilungen über die Darstellung und die charakteristischen Unterschiede seiner Verbindung. (Ber. Chem. Ges. **13**. 711—15. 12. April. [27. März.] Marburg.)

Jul. Post und **L. Holst**, Ueber *benzoylirte Sulfoamidophenole.* Unter den bis jetzt beobachteten Fällen, in welchen die Sulfogruppe im Benzol das gleiche Wasserstoffatom zu ersetzen schien, gleichviel ob die schon vorhandene Gruppe eine Nitro- oder eine Amidogruppe war, ist es bisjetzt erst in dem letzt beschriebenen gelungen, die Identität der entscheidenden Verbindungen scharf festzustellen. Gerade dieses Beispiel ist aber von allen bis jetzt untersuchten nicht sehr geeignet, für diese Frage herangezogen zu werden, weil, wie in jener Abhandlung vielleicht nicht deutlich genug hervorgehoben ist, die Thatsache, dass in beiden Fällen dasselbe Diamidosulfobenzol entsteht, die Möglichkeit nicht ausschliesst, dass verschiedene Wasserstoffatome durch die Sulfogruppe verdrängt werden. Ein Nitroamidobenzol sulfurirt und dann amidirt, kann zu demselben Diamidosulfobenzol führen, welches durch Sulfurirung des entsprechenden Diamidobenzols entsteht, ohne dass die Sulfogruppe in beiden Fällen dasselbe Wasserstoffatom ersetzt zu haben braucht. Die Vff. haben daher und zwar erfolgreich versucht, den bis jetzt nicht geglückten Nachweis zu führen, dass beim Sulfuriren sowohl von Ortho- wie von Paranitrophenol dasselbe Wasserstoffatom ersetzt wird wie bei der Sulfurirung der entsprechenden Amidophenole. Eine tabellarische Zusammenstellung der Resultate zeigt, dass die von dem Nitrophenol einerseits und dem entsprechenden Amidophenol andererseits hergeleiteten Derivate sowohl in der Ortho- wie in der Parareihe eine so vollständige Uebereinstimmung zeigen, dass an der Identität der bezüglichen Ausgangsverbindungen nicht mehr gezweifelt werden kann. (Ber. Chem. Ges. **13**. 617—19. 12. April. [9. März.] Berlin.)

R. Panebianco, Ueber die *Krystallform des Nitrosothymols*, der *Lapacinsäure* (S. 134) und der *Cuminsäure.* Die erste und zweite monoklin, die dritte triklin. (Gazz. chim. **10**. 78—80. März.)

S. Reymann, Ueber ein *Product der Einwirkung von Königswasser auf Orcin.* Unter stürmischer Reaction wurde eine Masse erhalten, aus der sich durch Sodalösung und Zersetzen derselben mit Salzsäure eine dunkelgrün glänzende Masse, $C_{21}H_{17}ClN_2O_6$, darstellen liess, dies ist das Chlorsubstitutionsproduct des von LIEBERMANN aus Orcin dargestellten Farbstoffes $C_{21}H_{18}N_2O_6$. Die Reaction erfolgt nach

$$3C_7H_8O_2 + (Cl + NOCl + NOCl_2) = 3HCl + 2H_2O + C_{21}H_7ClN_2O_6.$$

Resorcin verhält sich anders. (Ber. Chem. Ges. **13**. 809—11. 26. [13.] April.)

Arm. Gautier, *Isomere des Phloroglucins.* Verschiedene Betrachtungen haben den Vf. darauf geführt, anzunehmen, dass die Pflanzenglykoside in der Pflanze Deshydratationen ihres Glykoseradicales erleiden können, woraus zahlreiche Derivate entstehen, unter denen namentlich die Reihe der Körper bemerkenswerth ist, welche durch Einwirkung starker Säuren oder schmelzender Alkalien das Phloroglucin liefern. Die Quercetine, Catechine, viele Tannine und Pflanzenfarbstoffe, das Maclurin, das Morin, die Filixsäure, das Luteolin, das Scoparin etc. gehören hierher. Man kann sich deshalb fragen: sind die Glykosen fähig, durch blosse Deshydratation Phloroglucin zu liefern? und ferner: entsprechen verschiedenen Glykosen, welche in die Constitution von Pflanzenglykosiden eintreten, verschiedene Phloroglucine? Obgleich man nach der Theorie der aromatischen Isomeren nicht mehr als drei Körper von der Formel $C_6H_6O_3$ voraussieht, abgesehen von den Polymeren und dem Phloroglucin, so glaubt Vf. doch auf Grund obiger Betrachtungen und der sogleich mitzutheilenden Beobachtungen annehmen zu dürfen, dass die Zahl der Körper, welche süss schmecken, nach ihren allgemeinen Eigenschaften als wahre aromatische Glykosen angesehen werden müssen, mit dem Phloroglucin gleiche Zusammensetzung haben

und demselben sehr ähnlich sind, in dem Maasse vermehren wird, in welchem man dem Studium dieser Körper grössere Aufmerksamkeit zuwendet.

1. *Aromatischer Zucker des Farbstoffes* $C_{24}H_{20}O_{10}$ des Weines von Carignane. Wenn man diesen Färbstoff (C. r. **86.** 1507) mit Alkali schmilzt, so erhält man neben anderen Spaltungsproducten eine Zuckersubstanz, $C_6H_6O_3$; diese krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, welche bei 100° weggehen, schmeckt süss, ist ziemlich löslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether, reducirt die Kupferlösung, wird nur durch Bleiessig gefällt, oxydirt sich in alkalischer Lösung rasch an der Luft, ohne roth zu werden, giebt mit Bromwasser einen weissen Niederschlag, mit einem Worte: sie besitzt alle Eigenschaften des Phloroglucins, differirt aber von demselben in zwei Punkten: sie schmilzt im trocknen Zustande bei 208,5° anstatt bei 220° und wird durch Eisenchlorid nur sehr vorübergehend roth gefärbt, während das Phloroglucin des Phloridzins dadurch dunkel violetroth wird.

2. *Aromatischer Zucker aus dem Quercetin.* Dies giebt in der Kalischmelze bekanntlich einen Körper $C_6H_6O_3$, welchen Hlasiwetz für das Phloroglucin des Phloridzins hielt. Vf. hat denselben rein dargestellt und gefunden, dass er allerdings mit jenem in den meisten Eigenschaften übereinstimmt, sich aber in folgenden Punkten unterscheidet: Er schmeckt kaum süss, schmilzt bei 174°, sein Krystallwassergehalt entspricht der Formel $3C_6H_6O_3, 2H_2O$ statt $C_6H_6O_3, 2H_2O$, und giebt keine Fe_2Cl_6-Reaction.

3. *Aromatischer Zucker durch Oxydation von Phenol.* Barth und Schreder erhielten Phloroglucin, indem sie Phenol mit Natron schmolzen. Vf. hat diese Verbindung dargestellt. Sie stimmt allerdings mit dem Phloroglucin überein, zeigt aber folgende Unterschiede: sie schmilzt bei 200,5° und wird mit Fe_2Cl_6 nur schwach violet gefärbt.

Vf. hält hiernach das *Phloroglucin* aus dem Phloridzin, das aus dem Weinfarbstoffe, *Oenoglucin*, und das aus dem Quercetin, *Querciglucin*, für isomer. (C. r. **90.** 1003—5. [26.*] April.)

A. Breuer und **Th. Lincke**, Ueber das *Verhalten von Benzoyl- und Acetylcarbonat bei der Oxydation.* Ersteres giebt Benzoësäure, Benzoylameisensäure und Mandelsäure, letzteres als Hauptproduct Milchsäure, wahrscheinlich auch Brenztraubensäure. (Ber. Ch. Ges. **13.** 635—41. 12. April. [20. März.] Marburg.)

W. Thörner und **Th. Zincke**, Ueber *Pinokone* und *Pinakoline*. V. Mitth. Acetophenonpinakon, Acetopinakon. (Ber. Chem. Ges. **13.** 641—47. 12. April. [20. März.] Marburg.)

William R. Hodgkinson, Ueber die *Einwirkung von Natrium auf Isobuttersäurebenzylester.* (Lieb. Ann. **201.** 166—184; C.-Bl. 1879. 115 und 178.)

H. Schwarz, Ueber einen *neuen Farbstoff aus dem Orcin*, *das Homofluoresceïn und seine Derivate.* (Ber. Chem. Ges. **13.** 543—68. 22. März. Graz.)

Adolf Baeyer, Ueber die *Verbindung der Phtalsäure mit den Phenolen.* Zweite Abh. Historische Einleitung. I. Abkömmlinge des *Diphenylphtalids, welche zur Gruppe des Triphenylmethans gehören.* 1. Diphenylphtalid (Phtalophenon), $C_{20}H_{14}O_2$. 2. Triphenylcarbinolorthocarbonsäure. 3. Triphenylmethanorthocarbonsäure, $C_{20}H_{16}O_2$.

II. Abkömmlinge des *Diphenylphtalids, welche zur Gruppe des Anthracens gehören,* von **A. Schillinger**. 1. Phenylanthranol, $C_{20}H_{14}O$. 2. Acetylphenylanthranol, $C_{20}H_{13}O(C_2H_3O)$. 3. Phenyloxanthranol, $C_{20}H_{14}O_2$. 4. Phenylanthracen, $C_{20}H_{14}$. 5. Phenylanthracendihydrür, $C_{20}H_{16}$. 6. Condensationsproduct von Phenyloxanthranol mit Benzol, $C_{26}H_{18}O$.

III. Ueberführung des *Diphenylphtalids in das Phtaleïn des Phenols.* 1. Dinitrodiphenylphtalid, $C_{20}H_{12}(NO_2)_2O_2$. 2. Diamidodiphenylphtalid, $C_{20}H_{12}(NH_2)_2O_2$.

IV. Das *Phtaleïn des Phenols* und die Abkömmlinge desselben, welche sich vom *Triphenylmethan* ableiten. 1. Das Phtaleïn des Phenols ein Dioxydiphenylphtalid, $C_{20}H_{14}O_4$. 2. Diacetylphenolphtaleïn, $C_{20}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$. 3. Methyläther des Phenolphtaleïns. 4. Chlorid des Phenolphtaleïns ein Dichlordiphenylphtalid, $C_{20}H_{12}Cl_2O_2$. 5. Dichlortriphenylcarbinolcarbonsäure. 6. Sulfosäure des Phenolphtaleïns. 7. Tetrabromphenolphtaleïn, $C_{20}H_{10}Br_4O_4$. 8. Diacetyltetrabromphtaleïn, $C_{20}H_8Br_4(C_2H_3O)_2$. 9. Das Phtaleïn des Phenols eine Dioxytriphenylmethanorthocarbonsäure, $C_{20}H_{16}O_4$. 10. Diacetylphenolphtalin, $C_{20}H_{14}O_4(C_2H_3O)_2$. 11. Das Chlorid des Phenolphtalins eine Dichlortriphenylmethanorthocarbons., $C_{20}H_{14}O_2Cl_2$. 12. Tetrabromphenolphtalin, $C_{20}H_{12}Br_4O_4$. 13. Diacetyltetrabromphenolphtalin, $C_{20}H_{10}Br_4O_4(C_2H_3O)_2$. 14. Das Phtalol des Phenols, $C_{20}H_{18}O_3$. 15. Triacetylphenolphtalol, $C_{20}H_{15}O_3(C_2H_3O)_3$.

V. Die Abkömmlinge des *Phenolphtaleïns, welche sich vom Phenylanthracen ableiten.* 1. Das Phtalidin des Phenols ein Dioxyphenylanthranol, $C_{20}H_{14}O_3$. 2. Tetrabromphenolphtalidin, $C_{20}H_{10}Br_4O_3$. 3. Diacetyltetrabromphenolphtalidin, $C_{20}H_8Br_4O_3(C_2H_3O)_2$. 4. Phenolphtalidinchlorid ein Dichlorphenylanthranol, $C_{20}H_{12}Cl_2O$. 5. Das Chlorid des Phenolhydrophtalidins, $C_{20}H_{14}OCl_2$. 6. Das Hydrophtalidin des Phenols. 7. Das Phtalideïn des Phenols ein Dioxyphenyloxanthranol, $C_{20}H_{14}O_4$. 8. Diacetylphenolphtalideïn, $C_{20}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$. 9. Tetrabromphenolphtalideïn, $C_{20}H_{10}Br_4O_4$. 10. Diacetyltetrabromphenolphtalideïn, $C_{20}H_8Br_4O_4(C_2H_3O)_2$. 11. Phenolphtalideïnchlorid ein Dichlorphenyloxanthranol, $C_{20}H_{12}Cl_2O_2$. 12. Verbindungen des Phtalideïns mit Phenolen.

VI. Einwirkung von *Ammoniak auf Phenolphtaleïn und seine Derivate*, von **J. B. Burckhardt**. 1. Diimidophenolphtaleïn, $C_{20}H_{16}N_2O_2$. 2. Tetrabromdiimidophenolphtaleïn. $C_{20}H_{12}Br_4N_2O_2$. 3. Dinitrodibromdiimidophenolphtaleïn, $C_{20}H_{12}Br_2(NO_2)_2N_2O_2$. 4. Tetraacetyltetrabromdiimidophenolphtaleïn, $C_{20}H_8Br_4N_2O_2(C_2H_3O)_4$.

VII. Oxydation des *Tetrabromphenolphtaleïns*, von **C. Schraube**. 1. Bromrosochinon und Bromhydrorosochinon, $C_{12}H_4Br_4O_2$ und $C_{12}H_6Br_4O_2$.

VIII. Einwirkung von schmelzendem Kali auf die *Phtaleïn- u. Phtalideïnverbindungen*, von **J. B. Burckhardt**. 1. Dioxybenzophenon, $C_{13}H_{10}O_3$. 2. Diacetyldioxybenzophenon. $C_{13}H_8O_3(C_2H_3O)_2$. 3. Tetrabromdioxybenzophenon, $C_{13}H_6Br_4O_3$. 4. Dioxybenzhydrol.

IX. Bildung von *Oxyanthrachinon beim Erhitzen von Phenolphtaleïn* mit concentrirter Schwefelsäure. 1. Dibromoxyanthrachinon und Dibromphenol. (Lieb. Ann. **202**. 36 bis 140. 27. März. [Jan.] München.)

Emil Fischer und **Troschke**, Ueber *Amarin und Lophin*. Ueberführung von Amarin in Lophin, Oxydation des Lophins, Lophindisulfosäure, Lophin und Brom, Dampfdichte des Lophins. (Ber. Chem. Ges. **13**. 706—11. 12. April. [28. März.] München.)

C. Mensching, *Nitrirung von Salicylanilid*. Salicylanilid mit Salpetersäure giebt *α-Nitrosalicylanilid*, Schmelzp. 224°. — o-Nitranilin, Salicylsäure und Phosphorchlorür geben *Salicylorthonitranilid*. (Ber. Chem. Ges. **13**. 462—63. 22. März. [Febr.] Göttingen.)

H. Hübner und **A. Stromeyer**, *Nitrirung der p-Nitrobenzoësäure zu einer Dinitrobenzoësäure*. Durch Einwirkung gleicher Theile rauchender Schwefel- und Salpetersäure auf p-Nitrobenzoësäure bei 170° wurde *o-p-Dinitrobenzoësäure*, $C_6H_3(NO_2)_2COOH$ erhalten und deren verschiedene Salze dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **13**. 461—62. 22. März. [Febr.] Göttingen.)

7. Analytische Chemie.

W. H. Perkin, Ueber die Analyse *stickstoffhaltiger organischer Körper*. Im ersten Theile seiner Arbeit (S. 103) empfahl der Vf., die Oxyde des Stickstoffes durch Kaliumchromat zu absorbiren, anstatt durch Kupfer zu zersetzen. Bei der Verbrennung von Harnsäure mittels chromsauren Bleies zeigte sich aber, dass das Kaliumchromat die salpetrigen Dämpfe nicht vollkommen absorbirte. Man mischte nun gefälltes Mangansuperoxyd mit einer gesättigten Lösung von Kaliumchromat zu einem Teig und trocknete diesen unter Rühren scharf aus. Die Wirksamkeit dieser Masse wurde durch die rasche Absorption der durch Erhitzen von Bleinitrat entwickelten Untersalpetersäure bewiesen. Die Temperatur muss dabei unter Rothglühhitze erhalten werden. Analysen von Dinitrobenzol und Aethylorthotoluidin gaben gute Resultate. Vf. empfiehlt die Anwendung von einem Kaliumchromat, welches 10 p. c. Dichromat enthält, weil das gefällte MnO_2 kalihaltig ist; gepulverter Pyrolusit erwies sich nicht wirksam genug. Die vorgelegte Schicht der Mischung muss sechs Zoll lang sein. Wird sie nach der Analyse im Luftstrom erhitzt, so werden die Stickstoffverbindungen ausgetrieben, und die Mischung kann von neuem dienen. Ist die organische Substanz schwefelhaltig, so muss eine längere Schicht vorgeschlagen werden: der hintere Theil wird dann behufs Absorption der SO_2 stark, und der vordere Theil zur Absorption der N-verbb. nur auf 200—250° erhitzt. (Chem. News **41**. 191. 23. [15.*] April. London. Chem. Soc.)

F. Sestini, Ueber die *chemisch-physikalische Analyse der Thonböden*. Hierüber angestellte Versuche bestimmen den Vf. zu den folgenden Schlussfolgerungen: 1. dass die Methode Schloesing's, der Akademie der Wissenschaften zu Paris mitgetheilt im Jahre 1874 (C. r. **78**. 1276), wengleich etwas lang und umständlich, die einzige ist, welche genau den Thongehalt in den Culturböden anzeigt; 2. dass man die Flüssigkeit anstatt 24 Stunden nur 12 Stunden stehen lassen darf, ohne dass die Operation an Genauigkeit leidet; 3. dass die Waschungen von 6 auf 12 gebracht werden mussten, und man sich der Operation der Reibung mittels eines Pinsels bedienen könne, um die Thonbestandtheile von den Sandbestandtheilen vollständig zu trennen; 4. dass weder der Thon noch der Sand, welche mittels der physikalisch-chemischen Analyse getrennt wurden, von beständig gleicher chemischer Zusammensetzung sind, weshalb ihnen besser der Name thon- und sandartige Bestandtheile zukäme, da sie sich besser durch ihr Aussehen und Gestalt, als durch die chemische Zusammensetzung charakterisiren. 5. Bei Anwendung der Schloesing'schen Methode auf einige Bodenarten, welche die Geologen pliocäne Thone oder Mattajone und die toskanischen Landwirthe Biancane (wegen deren weisser Farbe) nennen, ergab sich, obgleich von der Wissenschaft wie Praxis die Zusammensetzung als beinahe ausschliesslich aus Thonbestandtheilen bestehend, bezeichnet wird, dass statt dessen die thonartigen Bestandtheile in geringerer Anzahl vorhanden sind, als die sandigen und Carbonate, wie aus der Zusammensetzung ersichtlich ist, welche an drei Proben von echtem Mattajone aus der Gemeinde Orciano in der Provinz Pisa festgestellt wurde:

Mattajone di Orciano (Pisa)

Chem. phys. Analyse (Prov. Pisa)	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
Hygroskopisches Wasser bei 100° C.	3,85	4,00	3,87
Thonartige Bestandtheile	26,06	27,09	32,57
Sandige Bestandtheile	33,40	36,50	38,00
Erdige Carbonate und in verd. Säuren lösl. Bestdthl. (durch Differenz)	36,69	32,41	24,96

Angelo Funaro untersuchte mittels der physikalisch chemischen Analyse einige Bodenarten des Versuchsfeldes des landwirthschaftlichen Institutes in Pisa und fand, obgleich dieselben beinahe als ausschliesslich aus Thon bestehende Böden bezeichnet werden, dass dieselben nicht mehr als 30—35 p. c. thonige Bestandtheile enthalten, weshalb SCHLOESING mit gutem Grunde die Schlussfolgerung zieht, dass die bündigsten Bodenarten nicht mehr als $1/3$ ihres Gewichtes Thon enthalten, und dass die höheren Verhältnisszahlen in den Thonböden irrthümlich sind. (Landw. V.-St. **25**. 47—48. April. Pisa.)

Niccolo Pellegrini, Ueber die *physikalisch-chemische Bodenanalyse*. Vf. verglich die Schlämmmethoden von SCHLOESING, NOEBEL, MASURE mit einander u. erhielt ganz ungeheure Differenzen (zwischen ca. 37 und 87 p. c. Thon und 1,5 und 28 p. c. Sand). Da die Schlösing'sche Methode als die beste angesehen wird, so hält er es für wünschenswerth, dass sämmtliche Analysen nach dieser ausgeführt wurden. (Landw. V.-St. **25**. 48—52. April. Pisa.)

S. Pickering, Ueber die *Einwirkung von Jod auf unterschwefligsaures Natrium. Bestimmung des Mangans und des Kaliumdichromats.* (Journ. Chem. Soc. **37**. 128—40. C.-Bl. 1880. 103.)

J. Grossmann, Neue *Methode zur alkalimetrischen Bestimmung der Sulfate* und ihre *Anwendung bei der Untersuchung der Sulfatmasse.* Die Methode gründet sich auf folgende Reactionen:

$$Na_2SO_4 + (x+1)BaO_2H_2 = 2\,NaOH + x\,BaO_2H_2 + BaSO_4$$
$$x\,BaO_2O_2 + 2\,NaOH + x\,CO_2 = 2\,NaOH + x\,BaCO_3 + x\,H_2O.$$

Die Ausführung ist kurz folgende: Das Sulfat wird mit überschüssigem Barythydrat versetzt, auf ein bestimmtes Volum gebracht, geschüttelt u. absetzen gelassen. Von der klaren Lösung wird die Hälfte genommen, Kohlensäure hindurchgeleitet, auf ein bestimmtes Volum gebracht und nach dem Absetzen des kohlensauren Barytes die Hälfte des Volums von der klaren Flüssigkeit heraus gehoben und mit Normalschwefelsäure titrirt. (Chem. News. **41**. 114—16. März.)

Armand Bertrand, Bestimmung des *activen Sauerstoffs im Barium- und Wasserstoffsuperoxyd.* Beides sind jetzt Handelsartikel: ersteres wird zum Bleichen der Seide, dieses zur Entfärbung der Haare benutzt. Vf. beschreibt eine Prüfungsmethode, welche auf den Reactionen:

$$BaO_2 + 2\,HCl = H_2O_2 + BaCl_2$$
$$H_2O_2 + 2\,KJ = K_2O + H_2O + 2\,J$$

beruht. Hiernach entspricht 1 g Jod 43,8355 ccm freiem O bei 0° und 760 mm. Das Jod wird durch Natriumhyposulfit bestimmt. (Bull. Par. [N. S.] **33**. 148—51. Febr. Paris.)

G. Vortmann, *Erkennung und Bestimmung des Chlors neben Brom und Jod.* Das Verfahren gründet sich auf das verschiedene Verhalten der Chloride, Bromide und Jodide zu Mangan- und Bleisuperoxyd bei Gegenwart von Essigsäure. Jodide werden durch die genannten Hyperoxyde schon in neutraler Lösung theilweise zersetzt; die Ausscheidung des Jods ist eine vollständige, wenn Essigsäure zugesetzt und gekocht wird. Bleihyperoxyd oxydirt hierbei einen Theil des Jodes zu Jodsäure, während bei Anwendung von Manganhyperoxyd keine Jodsäure entsteht. Bromide werden in neutraler Lösung weder durch Mangan- noch durch Bleihyperoxyd zersetzt. In essigsaurer Lösung wirkt nur letzteres ein, es entweicht Brom, und nur wenn grössere Mengen von Bromiden zugegen sind, entsteht auch etwas Bromsäure. Manganhyperoxyd wirkt in essigsaurer Lösung auch nach längerem Erhitzen nicht ein. Chloride werden durch keines der beiden Hyperoxyde bei Gegenwart von Essigsäure angegriffen. Will man nun auf Chloride bei Gegenwart von Bromiden oder Jodiden prüfen, so genügt es, die fragliche Substanz in essigsaurer Lösung mit Bleihyperoxyd zu kochen, bis die Flüssigkeit nach dem Absitzen farblos ist und nicht im mindesten mehr nach Brom oder Jod riecht. Das Brom, sowie ein Theil des Jodes, entweichen als solche, der Rest des Jods bleibt als jodsaures Blei beim überschüssig zugesetzten Bleihyperoxyd. Filtrirt man ab und wäscht den Niederschlag gut aus, so hat man alles Chlor frei von Brom und Jod im Filtrat. Man kann auf diese Art das Chlor auch quantitativ bestimmen. Bei grösseren Mengen von Chlor neben Jod ist es besser, Manganhyperoxyd statt Bleihyperoxyd zu nehmen, da man sonst, um die Abscheidung des schwer löslichen Chlorbleies zu verhindern, die Flüssigkeiten zu stark mit Wasser ver-

dünnen müsste. Ebenso ist es gut, bei Bestimmung grösserer Mengen von Chlor neben Brom mit dem Bleihyperoxyd auch etwas schwefelsaures Kali zuzusetzen, so dass man schliesslich im Filtrate alles Chlor an Kalium gebunden hat. Um das ausgeschiedene Jod und Brom schneller zu verjagen, leitet Vf. einen mässigen Luftstrom durch die auf dem Wasserbade befindliche Lösung. (Ber. Chem. Ges. **13**. 325—26. 8. März. Wien. Lippmann's Labor.)

M. Wiley, *Nachweis von Chlorwasserstoff mittels Schwefelsäure und chromsaurem Kali.* Dieses bekannte Verfahren führte Verf. folgendermassen aus. Man nimmt zwei Bechergläser, die in einander gesetzt werden können und an Grösse um so viel verschieden sind, dass zwischen den Böden beider ein Zwischenraum von zwei oder drei Centimetern bleibt. Das Dichromat und die auf Chlor zu prüfende Substanz werden gut gemischt, auf den Boden des grösseren Glases gebracht, mit etwas conc. Schwefelsäure versetzt und dann das kleinere Glas eingesetzt. In dieses bringt man eine Kältemischung aus Eis und Salz. Die Entwickelung von Chlorochromsäure beginnt unter Wärmeentwickelung, und letztere condensirt sich am Boden des kleineren Glases. Nach Vollendung der Reaction nimmt man dieses heraus, kehrt es um und prüft nun die condensirte Flüssigkeit mit Ammmoniak, wobei Vf. folgendermassen verfährt. Man bringt auf den Boden des umgekehrten Glases zuerst einige Tropfen Ammoniak und dann etwas Essigsäure, dann einen Tropfen Bleiessig, wodurch, wenn CrO_2Cl_2 anwesend war, eine Abscheidung von Bleichromat erfolgt; diese Probe liefert noch ein Resultat, wenn auf Zusatz von Ammoniak keine Farbenänderung mehr erfolgt.

Womöglich noch empfindlicher ist folgende Probe. Die Chlorochromsäure wird ebenso bereitet und condensirt. Dann bringt man auf eine Porcellanplatte mittels eines Glasstabes einen Tropfen Schwefelsäure und nahe dabei einen kleinen Krystall von Strychnin, worauf man mittels eines Glasstabes einen Tropfen Chlorochromsäure so dazwischen bringt, dass er beide berührt. Die Farbenreaction des Strychnins tritt, wenn CrO_2Cl_2 vorhanden war, mit weit grösserer Brillanz auf, als mit $K_2Cr_2O_7$, und auf diese Weise lässt sich die geringste Spur Chlor auffinden. Sind Bromide zugegen, so stören sie nicht, da Brom mit Strychnin keine Farbenreaction giebt. Das Brom condensirt sich auf dem abgekühlten Glasboden in kleinen weit dunkleren Tröpfchen und kann auf solche Weise entdeckt werden. Dagegen ist die Gegenwart von Jod störend. Vf. hat in manchen Fällen, wenn Chloride und Jodide zugleich vorhanden waren, gar keine Entwickelung von CrO_2Cl_2 bekommen, in anderen Fällen schien das Jod darin gelöst zu sein. Wurde dann Ammoniak zugesetzt, so färbte sich die ganze Masse tief schwarz infolge der Bildung von Jodstickstoff, und nach dem Abfiltriren des letzteren konnte wohl die Chlorochromsäure in der oben genannten Weise nachgewiesen werden, aber nicht mit der gleichen Genauigkeit. Der Jodstickstoff explodirt beim Trocknen. (Chem. News **41**. 176—77. 16. April. Lafayette, Indiana.)

Kleine Mittheilungen.

Darstellung von Pilocarpin, nach Gerrard. Die Pilocarpusblätter werden mit 84 procentigem Alkohol ausgezogen, der 1 p. c. starke Ammoniakflüssigkeit enthält, der Auszug mit Weinsäure neutralisirt und der Alkohol abdestillirt. Den Rückstand behandelt man abermals mit überschüssigem Ammoniak in Alkohol, destillirt und zieht aus dem Rückstande das Pilocarpin mit Chloroform aus. Das beim Verdunsten des letzteren bleibende Alkaloïd wird an Salpetersäure gebunden und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. (Pharm. Journ. Trans.; Archiv Pharm. [3.] **16**. 133. Febr.)

Kann Entwickelung von Kohlenoxyd durch eiserne Oefen gefährlich werden? von Ferd. Fischer. Vf. bespricht verschiedene ältere und neuere über diesen Gegenstand, sowie auch über die Nachweisung von Kohlenoxyd ausgeführte Versuche von Pettenkofer, Deville und Troost, Vallet, Hoppe-Seyler, Böttger, Hempel, Gottschalk, Erismann, Ludwig, Letheby, Vogel, Husemann, Liman, Grehant, Regnault und Chevreul, Wolfhügel u. A., aus welchem hervorgeht, dass unter Umständen allerdings Kohlenoxyd und Kohlensäure durch die Heizplatten diffundiren kann. Die Verunreinigung der Luft durch diese diffundirten Gase lässt sich somit vermeiden, wenn man durch Aussetzen der Heizapparate mit feuerfesten Steinen das Glühendwerden der Eisenwände verhütet, sowie auch, wenn man durch passende Behandlung des Feuers die Bildung von Kohlenoxyd im Ofen selbst möglichst verhindert. Dieses ist um so mehr zu empfehlen, als sonst durch Undichtigkeiten, namentlich bei mangelndem Schornsteinzuge, leicht Feuergase direct in die Zimmerluft treten und diese somit stark verunreinigen können. Selbstverständlich sind aber solche Undichtigkeiten bei Fliesenöfen mindestens ebenso häufig als bei eisernen. Man hat somit keine Ursache, eiserne Oefen oder *gut ausgeführte Luftheizungsanlagen bei einigermaassen verständiger Behandlung* irgendwie als gesundheitsschädlich zu bezeichnen. (Polyt. Journ. **235**. 438—43. Mitte März.)

Analyse verschiedener Biere, von G. Hofmann und E. Geissler. Ueber die analytischen Methoden vergl. das Original. Folgendes ist eine tabellarische Zusammenstellung der Resultate.

Name der Brauerei	Preis pro Glas (1/2 Liter)	Zeit d. Untersuchung	Spec. Gewicht bei 15 °C.	Gewichts-Procente				
				Alkohol	Extract	Stammwürze	Asche	Freie Säure
I. Lagerbiere.								
Waldschlösschen, Dresden, Export	20	Febr. 79	1,0190	4,96	7,33	17,26	0,27	0,20
Waldschlösschen, dunkel	15	Febr. 80	1,0152	4,78	5,99	15,55	0,23	—
Hofbrauhaus, Dresden	15	Juli 79	1,0142	4,29	5,58	14,15	0,24	0,21
do. do.	15	Januar 79	1,0195	3,65	6,64	13,94	0,18	—
Elsterwerda	—	Febr. 80	1,0182	3,70	6,46	13,86	0,20	—
Reisewitz, Dresden	15	Febr. 80	1,0160	3,96	5,73	13,65	0,18	0,19
Gambrinus, Dresden	15	Novbr. 79	1,0136	4,13	5,35	13,62	0,23	0,23
Waldschlösschen, Dresden, hell	15	Febr. 79	1,0123	4,57	4,36	13,50	0,20	0,19
Plauen'scher Lagerkeller, Dresden	15	Febr. 80	1,0141	4,09	5,20	13,38	0,18	0,20
Bayr. Brauhaus, Dresden	15	Septbr. 79	1,0110	4,16	4,79	13,11	0,23	0,19
Meissner Felsenkeller	15	Januar 79	1,0120	4,00	4,94	12,94	0,20	—
Feldschlösschen, Dresden	15	Juli 79	1,0130	3,90	5,14	12,94	0,17	0,16
Felsenkeller, Dresden	15	Decbr. 79	1,0134	3,84	5,08	12,77	0,18	0,16
Nöthnitz	10	August 79	1,0100	3,37	4,07	10,81	0,20	0,20
do.	10	Novbr. 79	1,0099	3,38	4,02	10,78	0,19	0,21
II. Böhmische Biere.								
Pilsenetz	20	August 79	1,0124	4,01	4,99	13,01	0,18	0,14
Radeberg	15	Decbr. 79	1,0122	4,00	4,49	12,49	0,20	0,16
Cziskowitz	20	Febr. 79	1,0135	3,63	5,00	12,27	0,17	0,12
Pilsen, bürgerl. Brauhaus	25	Decbr. 79	1,0119	3,88	4,33	12,09	0,15	0,14
Saaz " "	16	Novbr. 79	1,0103	4,07	3,82	11,97	0,20	0,19
Leitmeritz Elbschloss	20	März 79	1,0149	3,35	5,13	11,83	0,18	0,18
Radeberg	15	Aug. 79	1,0130	3,46	4,91	11,83	0,19	0,16
Libotschau	16	Aug. 79	1,0088	3,27	3,71	10,25	0,19	0,18
Waldschlösschen, Dresden	15	Febr. 80	1,0070	3,31	3,28	9,90	0,16	0,18
Feldschlösschen, Dresden	15	August 79	1,0088	2,94	3,61	8,45	0,15	0,11
III. Schankbiere.								
Matthäser Bräu	20	Juli 79	1,0186	4,31	6,89	15,52	0,24	0,36
Hofbrauhaus, Dresden	18	Octbr. 78	1,0200	4,15	7,03	15,33	0,23	—
Gross-Bauchlitz	—	März 79	1,0168	4,27	6,32	14,87	0,28	0,21
Schwarzenbach	—	Mai 78	1,0175	4,18	6,42	14,79	0,24	0,15
Culmbach, I. Act.-Exp.	18	April 79	1,0133	4,71	5,13	14,56	0,21	—
Münchberg	18	Mai 79	1,0170	3,84	6,52	14,20	0,23	—
Augsburg, von Wahl	—	Novbr. 79	1,0154	4,11	5,66	13,88	0,23	0,18
Staffelstein	—	April 78	—	3,46	4,09	11,91	0,14	0,12
IV. Bockbiere.								
München Hofbräu, Einbock	35	Mai 79	1,0342	4,75	11,60	21,10	0,39	0,24
Culmbach, I. Act.-Exp.	30	Januar 80	1,0280	5,28	9,68	20,24	0,35	0,15
Kitzingen, Batavia-Bock	25	Febr. 80	1,0250	4,72	8,69	18,13	0,28	0,18
Hofbrauhaus, Dresden	18	Januar 79	1,0235	4,49	8,08	17,07	0,21	—
Naumann, Dresden	18	Octbr. 79	1,0175	4,68	6,64	16,00	0,27	—
Plauen'scher Lagerkeller, Dresden	20	Febr. 80	1,0192	4,34	7,28	15,96	0,21	0,23
Striessen	18	Novbr. 79	1,0202	4,23	7,10	15,57	0,26	0,19
Feldschlösschen, Dresden	18	Decbr. 79	1,0180	4,34	6,65	15,34	0,21	0,14
Zieschen	20	Decbr. 79	1,0153	3,79	5,67	13,17	0,22	0,18
V. Bayrische Biere.								
Culmbach, Eberlein	20	Decbr. 79	1,0240	4,82	8,19	17,84	0,32	0,28

Name der Brauerei	Preis pro Glas (½ Liter)	Zeit d. Untersuchung	Spec. Gewicht bei 15° C.	Gewichts-Procente				
				Alkohol	Extract	Stammwürze	Asche	Freie Säure
Culmbach, Sandler	20	Novbr. 79	1,0182	4,86	7,91	17,63	0,24	0,23
„ Pätz	20	März 79	1,0214	4,78	7,49	17,06	0,21	0,26
„ Rizzi	20	Aug. 79	1,0132	5,47	6,07	17,01	0,30	0,27
„ I. Act.-Exp., dunkel . . .	20	Decbr. 79	1,0193	4,51	7,94	16,96	0,33	0,20
Nürnberg, Act., vorm. Henninger . .	25	Aug. 79	1,0172	4,60	6,63	15,83	0,25	0,23
Kitzingen, Ehemann	25	Novbr. 79	1,0175	4,88	5,74	15,48	0,23	0,23
Nürnberg, Act., vorm. Henninger . .	25	März 79	1,0184	4,30	6,63	15,24	0,27	0,23
Königsberg	20	Aug. 79	1,0174	4,27	6,64	15,19	0,22	0,16
Frankfurt, Henninger	25	Novbr. 79	1,0173	4,57	5,60	14,74	0,29	0,23
München, Spatenbräu	25	Decbr. 79	1,0201	3,74	6,59	14,09	0,20	0,19
„ Löwenbräu	25	Aug. 79	1,0147	4,20	5,66	14,06	0,22	0,23
Culmbach, I. Act.-Exp., hell	25	Novbr. 79	1,0133	4,29	5,28	13,86	0,26	0,18
VI. Einfache Biere.								
Kamenz	—	April 79	1,0252	1,70	7,10	10,50	0,17	—
Bayrisch Brauhaus	—	Septbr. 79	1,0075	2,36	3,03	8,75	0,12	0,13
Naumann, Breite Str.	—	Juli 79	1,0080	2,16	3,00	7,32	0,12	0,12
VII. Diverse.								
Grohmann, Deutscher Porter	30 p.Fl.	Decbr. 79	1,0355	2,32	13,06	17,70	0,35	0,21
Berlin, Weissbier, Landré	35 p.Fl.	Novbr. 79	1,0175	2,60	5,45	10,65	0,13	0,32
„ „ „	30 p.Fl.	Decbr. 79	1,0120	2,92	4,62	10,46	0,12	0,30
Lichtenhainer	—	Decbr. 79	1,0070	1,52	3,63	5,67	0,18	0,32

(Pharm. Centralh. **21**. 78—81. 4. März. Dresden.)

Bestandtheile des Steinkohlentheeres, von Rütgers. In der Berliner städtischen Gasanstalt werden aus 100 k Theer durchschnittlich gewonnen:

Benzol und Toluol zur Anilinfabrication	0,80 k	Anthracen (rein)	0,20
Die übrigen wasserhellen Oele, Toluol, Cumol	0,60 „	Schweres Oel zur Holzimprägnirung .	24,00
Krystallisirte Carbolsäure . . .	0,20 „	Steinkohlenpech zu Asphalt und Briquettes	55,00
Cresol u. dergl. zur Desinfection . .	0,30 „	Wasser und Verlust	15,20
Naphtalin	3,70 „	.	100,00

Bei der Gasfabrication werden als Nebenproduct im Durchschnitte 5 p. c. Theer gewonnen. In den verschiedenen städtischen Gasanstalten Berlins werden jährlich etwa 300 Mill. kg Kohlen destillirt, demnach etwa 15 Mill. kg Theer gewonnen. Für die Qualität des Theers ist hauptsächlich der Ursprung der Kohlen maasgebend. Von den deutschen Kohlensorten geben die oberschlesischen den besten Theer, während die westfälische Gaskohle nur einen geringwerthigen Theer liefert. (Chem. Ind. 1879. 282; Polyt. Journ. **236**. 45.)

Grossbritanniens Eisenindustrie in den letzten zwanzig Jahren. Nach dem Jahresberichte von Wm. Fallows und Co. stellt sich die geschätzte Production von Roheisen des Jahres 1879 um ungefähr 550 000 t niedriger als die höchste, welche im J. 1872 vorgekommen ist; die Tonnenzahl für die Ausfuhr bleibt um einen ähnlichen Betrag zurück. Zu Anfang des J. 1873 erreichte schottisches Roheisen den höchsten Preis von 145 Schilling die Tonne, und der niedrigste, nämlich 40 Schill. die Tonne, wurde im vergangenen Juli notirt. Der gegenwärtig verzeichnete Preis ist 72 Schill. oder 32 Schill. mehr, als er vor 6 Monaten betrug, und ungefähr 7 Schilling höher als Ende December.

Jahr	Gesammt-Production von Roheisen Tonnen	Geschätzter einheimischer Verbrauch Tonnen	Ausfuhr von Eisen aller Gattungen Tonnen	Roheisen, Warrants Glasgow Jahresdurchschn.	
1859	3 712 354	2 221 907	1 440 447	53 s.	0 d
1860	3 889 752	2 380 838	1 408 914	55	0
1861	3 803 390	2 402 508	1 300 884	49	3
1862	3 943 469	2 367 797	1 475 672	53	0
1863	4 510 040	2 867 779	1 612 261	55	9
1864	4 767 951	3 259 853	1 468 098	57	3
1865	4 819 254	3 293 295	1 591 428	54	9
1866	4 523 897	2 918 874	1 683 390	60	0
1867	4 761 023	2 846 908	1 885 934	53	6
1868	4 970 206	2 851 772	2 041 852	52	9
1869	5 445 757	2 755 106	2 675 331	53	3
1870	5 963 515	3 091 202	2 825 575	54	4
1871	6 627 179	3 671 974	3 169 219	59	0
1872	6 741 929	3 680 870	3 382 762	101	10
1873	6 566 451	3 644 437	2 957 314	117	3
1874	5 991 408	3 543 574	1 487 162	87	6
1875	6 365 462	3 824 898	2 457 306	65	9
1876	6 555 997	4 030 244	2 224 470	58	6
1877	6 608 664	3 818 665	2 346 370	54	4
1878	6 300 000	3 776 237	2 296 860	48	5
1879	6 200 000	3 309 567	2 879 884	47	0

(Polyt. Journ. **236**. 169. 15. April.)

Luftdichter geschmeidiger Stoff für trockne Gasmesser, von J. Schülke. (D. P.) Irgend ein beliebiges Gewebe wird mit einer Flüssigkeit bestrichen, die in folgender Weise hergestellt wird. Eine durch Kochen von 500 Thln. Gelatine, 750 Thln. Glycerin und 1500 Thln. Wasser erhaltene Lösung wird mit 40 Thln. doppelt chroms. Kali und 4 Thln. einer spirituösen Lösung von Salicylsäure versetzt und das Ganze im Dunkeln bis zur Benutzung aufbewahrt. Ist das Zeug damit der Art bestrichen, dass alle Poren vollständig geschlossen sind, so wird es so lange dem Lichte ausgesetzt, bis es völlig weiss geworden ist. Proben von derartigen Stoffen haben sich über 1 Jahr gegen Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Glycerin, Spiritus, Ammoniak, Kreosot etc. vollständig unempfindlich gezeigt und dabei nichts an ihrer Elasticität eingebüsst. (Pol. Notiz-Bl. **35**. 94. S. 94. Ende März.)

Braunstein als kräftiger Ozonträger, von R. Böttger. Es lässt sich leicht experimentell nachweisen, dass das in der Natur unter dem Namen „Pyrolusit" vorkommende Mineral gleich dem auf chemischen Wege dargestellten vollkommen reinen Mangansuperoxyde, ein ausserordentlich kräftig oxydirendes Agens ist, indem man mit demselben alle die Reactionen mit Leichtigkeit zu Wege bringen kann, welche man, nach Angabe Schönbein's, gewöhnt ist, mit den sogen. Ozoniden hervorzurufen. Legt man z. B. einige Krystallfragmente von Pyrolusit oder Partikelchen erdigen Braunsteines auf ein mit jodcadmiumhaltiger Stärkelösung bestrichenes Stück Schreibpapier, so sieht man innerhalb weniger Minuten das Papier an der Berührungsstelle sich bläuen; bringt man eine jodcadmium- oder jodkaliumhaltige Flüssigkeit in einem Reagensglase mit etwas Braunstein zusammen, filtrirt nach Verlauf weniger Minuten die Flüssigkeit, versetzt und schüttelt sie mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff, so tritt infolge des frei gewordenen Jods eine Röthung des Schwefelkohlenstoffes ein. Schüttelt man ein mit schwefliger Säure verunreinigtes Gas oder eine Flüssigkeit einige Minuten lang mit dem Minerale, so verschwindet vollständig der penetrante, der schwefligen Säure eigenthümliche Geruch. Schüttelt man eine aus 5 g Guajakharz und 100 ccm Weingeist bereitete Tinctur mit etwas Braunstein, so sieht man dieselbe sich in ganz kurzer Zeit tief lasurblau färben. Auf diese Reactionen gestützt, hat sich vor einigen Jahren de Valmagini in Bayern ein Patent ertheilen lassen zur Verwendung des Braunsteins behufs Zerstörung putrider Gase, indem er glaubt, dass dieses Mineral sich zu hygien-bautechnischen u. a. Zwecken mit Vortheil werde verwenden lassen, z. B. als Anstrich oder Anwurf in der Canalisation, von Rauch- und Gasschloten, Wasserableitungsröhren, Kellern etc. Nach Vf's. Ansicht dürfte es jedoch sehr zweifelhaft sein, dass zu den hier aufgezählten baulichen Zwecken der Braunstein sich bewähren werde. (Pol. Notizbl. **35**. 91—92. Ende März.)

Patente: E. Servois u. M. Teltgen, Verfahren zur *Reinigung des Roheisens* (Luxemburg). Mit überhitztem Wasserdampfe, dem Destillationsproducte von Steinkohle, Theer, Oelrückstände etc. beigemischt werden. Dadurch werden beseitigt P, S, und Si. (D. P. 6271 v. 17. Mai 1878; Pol. Journ. **235**. 124.) — Joh. Zeltner, Nürnberg. *Bereitung von Ultramarinroth aus Ultramarinviolet.* Einwirkung von Salzsäuredämpfen bei 100°. (D. P. 8327 v. 14. Aug. 1878.) — W. Kelbe, Carlsruhe. *Reinigung von Retinol.* Waschen mit Kalilauge etc. (D. P. 7369 v. 9. Oct. 1878.) — Ad. Herran und Alfr. Chaudé, Yerres. Darstellung von *Farbstoffen durch Einwirkung von Nitrobenzol bez. Nitrotoluol auf Gemenge von Anilin* etc. oder einem Homologen dess. u. den Chloriden von Al, Fe, Cr, Ti, Sn, Sb. (D. P. 7991 vom 28. Dec. 1878.) — F. W. Dupré und C. N. Hake, Stassfurt. *Herstellung von Kaliumsulfat direct aus Schönit.* Mengung des trocknen Salzes mit Kalk, Glühen der plastischen Masse und Auslaugen. (D. P. 8021 v. 21. Jan. 1879.) — Otto Bourgau, Schöningen. *Reinigung des Kesselspeisewassers mittels Schwefelbarium.* (D. P. 8492. vom 25. März 1879.) — W. Lesemeister, Cöln. *Apparat zur Conservirung von Bieren* durch natürliche Ausscheidung der Gährungsfermente bei 100° und Imprägnirung von Kohlensäure. (D. P. 8331 vom 25. März 1879.) — Carl Kurtz, Cöln. *Neuerungen am Apparate zur Nitrirung des Glycerins.* (**79**. 800). Abkühlung durch Einführung kalter Luft; Reinigung durch fractionirte Krystallisation. (D. P. 8463. v. 22. Mai 1879.) — Meister, Lucius u. Brünig, Höchst a. M. Darstell. v. *Farbstoffen durch Einwirkung gechlorter Chinone auf secundäre u. tertiäre aromatische Monamine.* (D. P. 8251 v. 24. Juni 1879.) — A. Riebeck, Halle a. S. *Erzeugung von Leuchtgas* durch Einführung eines porösen, mit Gasöl getränkten Körpers zugleich mit der Steinkohle in die Retorte. (D. P. 8455 v. 25. Juli 1879.) — F. Tonnar, Dülken. *Retortenofen zur Herstellung von Leuchtgas.* (D. P. 1484 v. 15. Juli 1877. Abb.: Pol. J. **236** 43.) — G. A. F. Liegel, Stralsund. *Retortenofen zur Herstellung von Leuchtgas.* (D. P. 31. vom 6. Juli 1877. Abb.: Polyt. J. **236**. 43.) — J. Garnier, Paris. *Gewinnung von Nickel.* Schichtung neucaledonischer Erze mit Kalk und Coakes in einen Schachtofen und Erwärmung der Gebläseluft auf 400°. Das Rohnickel besteht aus 61 Ni, 32 Fe, 3,4 C, etwas S und Si. (D. P. 1878. vom 25. Nov. 1877.)

Inhalt: Atkinson, R. W., persulfocyansaures Silber 342. — Baeyer, Ad., Verbb. der Phtalsäure mit den Phenolen. Zweite Abh. 345. — Bender, G., Einw. von Chlorkohlensäureäther auf Phenole 344. — Berthelot, Einige Verbb. der Halogene 337; Reciproke Verdrängungen der Halogene 338; Stabilität des Wasserstoffsuperoxydes 340. — Bertrand, A., Best. des activen Sauerstoffes im Barium- und Wasserstoffsuperoxyd 347. — Birnbaum, K., u. C. Wittich, Verh. der wasserfreien alkalischen Erden gegen Schwefligsäureanhydrid 341. — Böttger, R., Braunstein als Ozonübertrager 351. — Bourgau, O., Reinigung des Kesselspeisewassers mittels Schwefelbarium 352. — Breuer, A., u. Th. Zincke, Verh. von Benzoyl- u. Acetylcarbonat 345. — Burckhardt, J. B., Einw. von Ammoniak auf Phenolphtaleïn 346; Einw. von schmelzendem Kali auf die Phtaleïn- u. Phtalideïnverbb. 346. — Carnelley, T., u. W. C. Williams, Schmelzpunkte und Siedepunkte einiger unorganischer Substanzen 339. — Chapman, H., Natrium-Polysulfide 341. — Conechy, E. G. M., Schmelzpunkt des Arsens 340. — Cooke, J. P., Atomgewicht des Antimons 340. — Doebner, O., Verbb. des Benzotrichlorides mit Phenolen und tertiären aromatischen Basen 343. — Duprée, F. W., u. C. N. Hake, Herst. von Kaliumsulfat direct aus Schönit 352. — Eisenindustrie-Grossbritanniens 350. — Fischer, E., u. Troschke, Amarin u. Lophin 346. — Fischer, Ferd., Entwickelung von Kohlenoxyd durch eiserne Oefen 348. — Fittica, F., Das vierte Mononitrophenol 344. — Funaro, A., Chemisch-physikalische Analyse der Thonböden 347. — Garnier, J., Gewinnung von Nickel 352. — Gautier, Arm., Isomere des Phloroglucins 344. — Gerrard, Darst. von Pilocarpin 348. — Grossmann, J., Alkalimetrische Best. der Sulfate 347. — Herran, Ad., u. Alfr. Chaudé, Darst. von Farbstoffen durch Einw. von Nitrobenzol bez. Nitrotoluol auf Gemenge von Anilin 352. — Heumann, K., Einige Ultramarinverbb. 341. — Hodgkinson, W. R., Einw. von Natrium auf Isobuttersäurbeenzylester 345. — Hofmann, G. u. E. Geissler, Analyse verschiedener Biere 349. — Hübner, H., u. A. Stromeyer, Nitrirung der p-Nitrobenzoësäure 346. — Jahn, H., Einw. des Phosphoniumjodids auf Schwefelkohlenstoff 340. — Kelbe, W., Reinigung von Retinol 352. — Kramps, J. M. A., Zur Kenntniss der Ureïde 342. — Kurtz, C., Neuerungen am Apparate zur Nitrirung des Glycerins 352. — Lesemeister, W., Apparat zur Conservirung von Bieren 352. — Liegel, G. A. F., Retortenofen zur Herst. von Leuchtgas 352. — Mabery, C. F., u. H. B. Hill, Oxydationsproducte der Dimethylharnsäure 342. — Maumené, E. J., Kohlensaures Ammoniak 341. — Meister, Lucius und Brünig, Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung gechlorter Chinone auf secundäre und tertiäre aromatische Monamine 352. — Mensching, C., Nitrirung von Salicylanilid 346. — Michaelis, A., und B. Landmann, Constitution der selenigen Säure 340. — Morin, H., Gelose 342. — Morley, H. F., Methylirte Dioxäthylenamine 342. — Nevile, R. H. C., u. A. Winther, Die sechs möglichen Dibromtoluole und deren Derivate 343. — Nietzki, R., Einige Derivate des Xylols 343. — Panebianco, R, Krystallform des Nitrosothymols 344. — Pellegrini, N., Physikalisch-chemische Bodenanalyse 347. — Perkin, W. A., Analyse stickstoffhalt. organ. Körper 346. — Pickering, S., Einw. von Jod auf unterschwefligs. Natrium 347. — Post, J., u. L. Holst, Benzoylirte Sulfoamidophenole 344. — Reymann, S., Product der Einwirk. von Königswasser auf Orcin 344. — Riebeck, A., Erzeugung von Leuchtgas 352. — Rütgers, Bestandth. des Steinkohlentheeres 350. — Schillinger, A., Abkömml. des Diphenylphtalids 345. — Schöne, Em., Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes 340; Verh. des Wasserstoffsuperoxydes zu Jodkalium 340; Zusammens. d. Bariumsuperoxydhydrates 341. — Schraube, C., Oxydation des Tetrabromphenolphtaleïns 346. — Schülke, J., Luftdichter Stoff für Gasmesser 351. — Schulze, H., Oxydat. von Haloidsalzen 339. — Schwarz, H., Ueber einen neuen Farbstoff aus dem Orcin, das Homofluoresceïn 345. — Servois, E., u. M. Teltgen, Reinigung des Roheisens 352. — Sestini, F., Chem.-physik. Analyse der Thonböden 346. — Spring, W., Nichtexistenz der Pentathionsäure 340. — Stebbins, J., Einige Azokörper 348. — Thörner, W., u. Th. Zincke, Ueber Pinakone u. Pinakoline 340. — Tonnar, F., Retortenofen zur Herst. von Leuchtgas 352. — Villier, A., krystallisirte Oxalsäure 340. — Vortmann, G., Erkennung u. Best. des Chlors neben Brom u. Jod 347. — Wallach, O., u. L. Belli, Umw. von Azoxybenzol in Oxyazobenzol 343. — Wallach, O., u. Ad. Liebmann, Einw. von Alkoholen u. Phenolen 342. — Wiley, M., Nachweis von Chlorwasserstoff mittels Schwefelsäure und chroms. Kali 348. — Wright, L. T., Verbrennungsproducte des Leuchtgases 340. — Zeltner, Joh., Bereitung von Ultramarinroth aus Ultramarinviolet 352.

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

No. 23. **Chemisches Central-Blatt.** 9. Juni 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

JUL 1 1880

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

P. Sabatier, *Thermochemische Untersuchung über die Erdsulfide**. 1. *Schwefelmagnesium*, MgS. Es wurde nach Fremy durch Leiten von CS_2-Dampf über rothglühende Magnesia dargestellt. Die Masse hält etwas (bis 2 p. c.) Kohle zurück; löst sich langsam in Wasser, deshalb wurde die beim Auflösen in HCl auftretende Wärmetönung bestimmt. Zwei Versuche gaben für MgS (=20 g): +18,8 und +19,2 cal; Mittel +19,0 cal bei 13°. Daraus berechnet sich mit Hülfe bekannter thermischer Daten:

$$Mg + S \text{ fest} = MgS \text{ entw.} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad +36{,}8.$$

Man kann auch die Wärme daraus berechnen, welche durch lange Einwirkung von Wasser frei wird:

$$MgS + 2HO \text{ flüssig} = MgO{,}HO + HS \text{ gelöst} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad +5{,}2.$$

2. *Schwefelaluminium*, Al_2S_3, dargestellt durch Einwirkung von Schwefeldampf auf in einem Kohlenschiffchen zum Rothglühen erhitztes Aluminium. Die Verbindung erfolgt unter Lichtentwickelung; das Product gelb, homogen, von krystallinischer Structur, wird lebhaft durch Wasser angegriffen unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Um die hierbei auftretende Wärmetönung zu messen, wurde das Sulfid in eine dünne Glasröhre geschlossen und in das Calorimeter gebracht; der entwickelte Schwefelwasserstoff passirt ein im Wasser des Calorimeters befindliches Schlangenrohr und wird dann durch eine titrirte Jodlösung absorbirt. Vier Versuche ergaben: +37,13, +36,4, +36,77, +37,7; Mittel +37,0 cal bei 12°. Daraus berechnet sich:

$$Al_2 + S_3 \text{ fest} = Al_2S_3 \text{ entw.} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad +62{,}2.$$

3. *Schwefelsilicium*, SiS_2, dargestellt durch Einwirkung von CS_2 auf rothglühende Kieselsäure; lange seideglänzende Nadeln, vom Wasser lebhaft angegriffen; konnte auch erhalten werden durch Glühen von krystallisirtem Silicium in Schwefelwasserstoff. Für die Wärmetönung bei der Einwirkung von Wasser wurde erhalten: +19,64; +19,05; +19,7; Mittel +19,4 cal bei 9,5°. Daraus:

$$Si \text{ amorph} + S_2 \text{ fest} = SiS_2 \text{ entw.} \quad . \; . \; . \quad +20{,}2 \text{ cal.}$$

(C. r. **90**. 819–21. [5.*] April. Paris, Berthelot's Labor.)

Berthelot und **Vieille**, *Thermische Untersuchungen über das Knallquecksilber*. Das zur Untersuchung verwendete Präparat hatte die Zusammensetzung 71,30 Hg, 19,40 CO, 9,60 N, 0,04 H (ber. nach $C_4N_2Hg_2O_4$: 70,40 Hg, 19,75 CO, 9,85 N). Die bei der Explosion (innerhalb eines Stahlrohres mit N gefüllt unter bekanntem Drucke) wurden gemessen u. analysirt. In 5 Versuchen erhielt man aus 1 g Substanz Gasmengen, welche zwischen 230 und 238 ccm schwankten, im Mittel 234,2 ccm. Dies Gas bestand in 100 Vol. aus 0,15 CyH + CO_2, 65,70 CO, 32,28 N und 1,87 H. (N verhält sich zu CO = 1 : 2,04). Hieraus ergiebt sich die Zersetzungsgleichung:

$$C_4N_2H_2O_4 = 2C_2O_2 + N_2 + Hg_2.$$

Es tritt also kein unter den Versuchsbedingungen in bemerkbarer Weise dissociirbares

---

*Vf. berichtigt einen von ihm in seiner letzten Mittheilung begangenen Irrthum, indem es daselbst (**79**. 594) Zeile 16 und 17 von oben +12,3 statt +10,0 heissen muss.

Gas auf, deshalb kann auch keine allmälige Wiedervereinigung, welche den Explosionsstoss mildern könnte, eintreten, und hieraus erklärt sich das Ungestüme der Explosion.

Eine Bestimmung der Explosionswärme ergab für 284 g: +116 cal für constantes Vol. oder +114,5 für constanten Druck. Diese Wärmemenge würde fähig sein, die gasförmigen Explosionsproducte auf 4200° zu erwärmen.

Hiermit berechnet sich die Bildungswärme des Knallquecksilbers aus den Elementen: C_4 (Diamant) + N_2 + O_4 + Hg_2 flüssig = $C_4N_2Hg_2O_4$ abs.: 51,6—114,5 = —62,9. Dieser Werth ist, wie zu erwarten war, negativ, die bei der Explosion entwickelte Wärme ist also die Resultante zweier Werthe: der Trennung der Elemente und der Verbrennung des C durch O. Dies sind die Resultate in geschlossenem Gefässe und in einer Stickstoffatmosphäre.

An der Luft bildet sich CO_2, wodurch noch +136,4 cal mehr entwickelt werden, im ganzen +250,9 cal bei constantem Drucke. Diese Wärmemenge hat aber keinen Antheil an der Wirkung des ersten Explosionsstosses, denn sie entwickelt sich erst später. Das Gegentheil findet statt, wenn man das Knallquecksilber mit chlorsaurem oder salpetersaurem Kali mischt, wodurch ebenfalls CO_2 entsteht mit einer Wärmeentwickelung von +258,2 cal für chlorsaures Kali:

$$C_4N_2Hg_2O_4 + {}^2/_3(ClO_6K) = 2C_2O_4 + N_2 + Hg_2 + {}^2/_3KCl$$

und von +229,4 cal für Nitrat:

$$C_4N_2Hg_2O_4 + {}^4/_5(NO_6K) = {}^4/_5CO_3K + 3{}^1/_5CO_2 + 2{}^4/_5N + Hg_2.$$

Die Wärmeentwickelung ist also doppelt so gross als mit reinem Knallquecksilber, aber der Anfangsstoss wird durch die Dissociation der Kohlensäure gemildert. Auch ist die Explosionstemperatur niedriger wegen der Vertheilung der Wärme auf beträchtliche Mengen von Substanz.

Vf. hat ferner die Spannung der Explosionsgase bestimmt, indem er verschiedene Mengen Substanz in einem stählernen Cylinder von 24,3 ccm Inhalt explodiren liess. Er fand mit 2,43 g Substanz: 477 Atm., mit 4,86 g: 1730 Atm., mit 7,39 g: 2697 Atm., mit 9,72 g: 4272 Atm. Diese Spannung ist nicht so gross, als bei anderen Explosivstoffen; bei Schiesspulver wurde sie mehr als doppelt so gross gefunden. Die Ueberlegenheit des Knallquecksilbers als Sprengstoff liegt auch nicht hierin, sondern in drei anderen Umständen: 1. in der fast augenblicklichen Zersetzung durch einfache Entzündung, 2. in dem beinahe gänzlichen Mangel von Dissociationsproducten und 3. in der grossen Dichte seiner Substanz. (C. r. **90.** 946-52. [26.*] April.)

Victor Meyer und **H. Züblin**, Zur *Kenntniss der flüchtigen Chlormetalle.* Die meisten Metallchloride geben beim Erhitzen Chlor ab, was, wie Vff. durch directe Versuche dargethan haben, nur eine Wirkung der höheren Temperatur ist; eine Bestimmung der Dampfdichte bietet deshalb Schwierigkeiten dar. Nur das Zinnchlorür verträgt stärkere Erwärmung. Eine Dampfdichtebestimmung ergab bei 800° = 7,22, welche Zahl der für die einfache Formel $SnCl_2$ berechneten (6,53) viel näher liegt als die früher (**79.** 530) bei 697° gefundene 13,08, welche fast genau mit der für die doppelte Formel berechneten 13,06 übereinstimmt. Bei höchster Gelbgluth, wo sicher Chlorentwickelung eintritt, ergab sich 5,43. Weiter wurde gefunden bei 880°: 6,67, bei 970°: 6,23. Es scheint aus diesen Versuchen in Verbindung mit den oben citirten hervorzugehen, dass der Dampf des Zinnchlorürs bei relativ niedrigen Temperaturen Sn_2Cl_4, bei höheren $SnCl_2$ ist. (Ber. Chem. Ges. **13.** 811—15. 26. [13.] April. Zürich.)

V. Merz und **W. Weith**, *Vorlesungsversuche.* 1. *Ameisensäure aus Kohlenoxyd.* Durch Leiten von CO über (200—220°) erhitzten Natronkalk, wobei vollständige Absorption stattfindet. — 2. *Wasserstoff für Kohlenoxyd.* Feuchtes Kohlenoxyd wird bei 300° über Natronkalk geleitet, wobei nicht Formiat, sondern Carbonat entsteht und Wasserstoff austritt: $Ca{<}^{OH}_{OH} + CO = Ca{<}^{O}_{O}{>}Ca + H_2$. — 3. *Oxalsäure aus Ameisensäure.* Zersetzen von Natriumformiat durch Erhitzen im Probirrohre in H und Oxalat nach Erlenmeyer u. Gütschow (**68.** 420). — 4. *Zersetzung von Jodmetallen* durch Erhitzen im Platintiegel und Aspiriren der Luft daraus in JK-Stärke etc. — 5. *Kupfer und Schwefelwasserstoff.* Explosionen in H_2S-O-Gemischen, veranlasst durch eingeführtes getrocknetes Kupferpulver. — 6. *Schwefelkohlenstoff* entzündet sich durch Berührung mit einem heissen Glasstabe, durch den Aether nicht mehr entzündet wird; seine Flamme scheidet Schwefel ab. — 7. *Schwefeleisen:* die Hofmann'sche Mischung aus Eisenstaub und Schwefel wird auf eine Steinplatte geschüttet und mit einem stark erhitzten Glasstabe berührt. — 8. *Phosphorflecken* werden unter verschiedenen Umständen durch unvollkommen verbrennenden Phosphorwasserstoff erzeugt. (Ber. Chem. Ges. **13.** 718—724. 12. April. [25. März.] Zürich.)

E. J. Mills, *Apparat für Vorlesungsversuche.* Der Verf. hat einen Apparat erdacht, durch welchen ein chemischer Process vor dem Zuhörer seine Curve selbst darstellt. Achtzehn Glascylinder von etwa 270 ccm Inhalt werden mit Wasser gefüllt, umgekehrt, in gleichen Entfernungen in eine pneumatische Wanne getaucht und durch eine Vorrich-

tung festgehalten. Zu jedem Cylinder gehört eine tubulirte Retorte von 100 ccm Inhalt, deren Gasableitungsrohr unter den Cylinder in's Wasser führt. Um hiermit z. B. die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Zink zu zeigen, füllt man die Retorte mit der Säure, sodass die Concentration derselben von einer zur anderen um 3 p. c. steigt. Dann bringt man in jede gleich grosse Stücke blanken Zinks. Die verschiedenen Mengen Wasserstoff, welche hierbei entwickelt werden, stellen sich in den Cylindern sichtbar dar und bilden eine Curve etc. (Chem. News **41**. 191. 23. [15.*] April. London, Chem. Soc.)

3. Anorganische Chemie.

Marignac, Ueber die *Erden des Samarskits*. Der Vf. hat sich seit zwei Jahren mit einer Untersuchung des amerikanischen Samarskits beschäftigt, und zwar nach einem systematischen Verfahren, welches allerdings sehr langwierig ist, aber zur Kenntniss aller darin enthaltenen Basen führen muss. Die rohen Erden werden durch die bekannten Methoden extrahirt, dann durch successive Zersetzung ihrer Nitrate in mehrere Fractionen getrennt. Jede derselben wird für sich nach anderen Methoden untersucht. Bis jetzt ist nur diejenige Fraction untersucht worden, deren Nitrat sich zuletzt zersetzt; dieselbe ist am reichsten an *Yttererde*, auch concentrirt sich hier fast gänzlich das *Didym*; dagegen findet man kaum Spuren von Erbin, Ytterbin, Scandin etc. Um die in dieser Fraction enthaltenen Erden zu trennen, hat Vf. ihre verschiedene Löslichkeit in einer gesättigten Kaliumsulfatlösung benutzt. Obgleich sie hierin grosse Verschiedenheit besitzen, so kommt man doch nur nach sehr oft wiederholter Arbeit zu einer annähernden Trennung. Im Verlaufe der Arbeit, je nachdem man von den leichtest löslichen Erden zu den schwerer löslichen übergeht, zeigen sich folgende Veränderungen. Zuerst erhält man eine blassgelbe Erde von niedrigem Aequivalent nahe dem der Yttria (76), dann färbt sich die Substanz mehr und mehr orange, und zugleich steigt das Aequivalent. Die Färbung erlangt ihr Maximum für das Aeq. 113—118, dann nimmt sie wieder ab bis Aeq. 120. Von hier an sinkt die Löslichkeit in Kaliumsulfat sehr rasch, während die Färbung verblasst, und das Aeq. langsam sinkt, indem es sich dem des Didymoxydes (112) nähert, doch immer nur bei 115—116 bleibt. Nach diesen präliminaren Beobachtungen wurden die Erden in vier Portionen getheilt: 1. Erden löslich in weniger als 100 Thle. Sulfatlösung, Aeq. kleiner als 119; 2. löslich in 100—200 Sulfat, Aeq. 119—120; 3. sehr wenig löslich in Sulfat, Aeq. 119—115; 4. fast unlöslich: *Didymoxyd* doch mit stark anhaftenden Erden der früheren Gruppen verunreinigt. Vf. hat die Extraction der letzteren so weit fortgesetzt, dass die gesättigte Kaliumsulfatlösung, in der des Kaliumdidymsulfats gebildet war, nur noch $\frac{1}{10000}$ Erde zurückhielt. Dennoch war das Didymoxyd keineswegs frei von jenen.

1. *Gruppe*. Erden löslich in weniger als 100 Vol. Sulfat. Der grössere Theil derselben löst sich schon in 30 Vol., der Rest verdankt seine geringere Löslichkeit nur der Gegenwart einer gewissen Menge Erden der folgenden Gruppen. Der leichtest lösliche Antheil kann durch Sulfatlösung nicht weiter getrennt werden, wohl aber auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Formiate. Vf. hat sich auf diese Weise überzeugt, dass diese Gruppe nur die zwei schon bekannten Erden: *Yttria* und *Terbin* enthält.

2. *Gruppe*. Erden lösl. in 100—200 Vol. Sulfat. Führt man fort, sie nach derselben Methode weiter zu behandeln, indem man entweder die löslichsten an Terbin reichen oder die weniger lösl. Antheile beseitigt, so steigt das Aeq. noch mehr, aber langsam. Ueber 120,5 konnte Vf. nicht gelangen. Die so erhaltene Erde ist in 100—150 Vol. Sulfat löslich; ihre ziemlich blass orangegelbe Färbung rührt nur von etwas Terbin her, welches nicht vollständig beseitigt werden konnte. Die Salze u. die Lösungen dieser Base sind farblos; sie zeigen kein Absorptionsspectrum; man bemerkt hier nur Spuren der Linien des Decipins und Didyms. Alles Uebrige, was an den Salzen beobachtet werden konnte, unterscheidet diese in nichts von denen der Gruppe der Yttria. Das hohe Atomgewicht charakterisirt diesen Antheil aber als bestimmte Substanz; sie kann mit keiner der bis jetzt bekannten verwechselt werden. Ihre schwache Färbung und der Mangel eines Absorptionsspectrums lässt sie nur mit der Yttria und dem Ytterbin in Vergleich stellen; von ersterer aber ist sie durch ihr hohes Aequivalent, von letzterem durch stärker basische Eigenschaften verschieden. Ihr Nitrat widersteht der Zersetzung durch Wärme mehr, als das des Terbins, welches sich seinerseits wiederum schwerer zersetzt, als das des Ytterbins. Vf. bezeichnet diese Erde zunächst mit Yα; man wird sie benennen können, wenn man sie rein hat. Vielleicht ist sie identisch mit einer Erde, welche Delafontaine unter Händen hat.

3. *Gruppe*. Erden sehr wenig löslich in Sulfat. Setzt man zur weiteren Trennung dieser Erden dasselbe Verfahren fort, so constatirt man darin 1. ein wenig Terbin und eine erhebliche Menge von Yα; 2. Didymoxyd, welches man zwar unvollkommen trennt, indem man die in Sulfat wenigst löslichen Antheile beseitigt, oder die Nitrate partiell zersetzt, oder endlich mit Ammoniak successive fällt; 3. eine Erde, welche mehr als 2000 Vol. Sulfat zur Lösung braucht, fast farblos ist und vorläufig mit Yβ bezeichnet wird. Ihr Aeq. ist 115,6, und ihre wesentlichste Charakteristik liegt in ihrem Absorptionsspectrum. Das-

selbe zeigt besonders im Blau und Violet sehr intensive Streifen, welche denen, die DELAFONTAINE als charakteristisch für das *Decipin* angegeben hat, völlig zu entsprechen scheinen, aber fast mehr noch denen, die LECOQ DE BOISBAUDRAN dem *Samarium* zuschreibt. Jedenfalls sind alle drei identisch. Vf. würde deshalb auch nicht zögern, diese neue Erde *Decipin* zu nennen, da man dem zuerst gegebenen Namen den Vorzug geben muss — wenn nicht in der letzten Mittheilung von DELAFONTAINE (Arch. sc. phys. nat. 1880. März) ein paar wichtige Unterschiede angegeben wären, von denen Vf. sich keine Rechenschaft zu geben vermag. Diese bestehen in der blassgelben Färbung der Salze der Erde Yβ, während das Decipin ungefärbte Salze hat, namentlich aber in der enormen Differenz des Aequivalentes, welches für das Decipin 130 sein soll, während Vf. nur 115,6 fand. Hierüber können nur weitere Untersuchungen Aufschluss geben:

Dieser erste Theil der umfassenden Untersuchungen des Vf. ergiebt also die Gegenwart von Yttria als Hauptelement, Terbin, einer neuen Erde Yα, wenig Didymoxyd, und einer Erde Yβ, welche, wenn nicht reines Decipin, so doch stark damit gemengt ist. (C. r. **90**. 899—903. [19.*] April.)

H. Moissan, Ueber die *Sulfide und Selenide des Chroms: Chromsesquisulfid*, Cr_2S_3, erhalten durch Erhitzen von nicht geglühtem Chromoxyd im H_2S-Strome auf 440°, kastanienbraunes amorphes Pulver, schwer angreifbar durch Säure, ausser Salpetersäure und Königswasser; wird im Chlorstrome erwärmt glühend, verbrennt, an der Luft erhitzt, zu SO_2 und Cr_2O_3, entlässt, bei Abschluss der Luft erhitzt, Schwefel. Das Sesquisulfid entsteht auch durch Erhitzen von Chromsesquichlorid in H_2S: schwarze glänzende Blättchen von der Form des Chlorides.

Chromsulfür, CrS, durch Glühen des vorigen (amorphen) im H-Strome: schwarzes Pulver, geht beim Rösten an der Luft in Cr_2O_3, und beim Erhitzen in Chlor in Cr_2Cl_6 über; giebt beim Glühen keinen Schwefel ab, wird von Säuren schwer angegriffen. Es lässt sich auch durch Erhitzen von Chromchlorür im H_2S-Strome auf 440° darstellen.

Chromsesquiselenid entsteht aus dem Sesquichlorid unter Erhaltung der Krystallform durch Erhitzen in Selenwasserstoff: schwarze Masse, oxydirt sich leicht beim Rösten; amorph wird es erhalten, wenn man nicht geglühtes Chromoxyd in einer Röhre erhitzt, durch die man einen mit Selendämpfen gesättigten H-Strom leitet: kastanienbraunes Pulver.

Chromselenür wie das Sulfür darzustellen: schwarzes Pulver, wird durch Glühen an der Luft leicht oxydirt und durch Chlor leicht angegriffen. (C. r. **90**. 817—19. [5.*] April. 1880.)

H. Brunck und **C. Graebe**, Ueber die *Einwirkung von Aetznatron auf Gusseisen*. Wände eines Kessels, der lange zum Schmelzen von Aetznatron gedient hatte, zeigten sich bis auf Fingerstärke zerstört: das Gusseisen war in eine zerreibliche, aus glänzenden broncefarbenen Krystallen bestehende Masse verwandelt; diese stimmen zwar in der Krystallform (nach einer Messung von **Groth**) mit Eisenglanz überein, haben aber die Zusammensetzung eines Hydroxydes, $Fe_2O_4H_2$. (Ber. Chem. Ges. **13**. 725—26. 12. April [31. März.])

L. Varenne, Ueber die *Passivität des Eisens*. II. Mitth. (s. **79**. 817). Taucht man blankes Eisen in Salpetersäure von 42°B., so erfolgt zuerst eine starke Gasentwickelung, bald aber hört diese auf, und das Metall erscheint plötzlich blank und glänzend und bleibt auch so. Dies gelingt auch noch mit schwächerer Säure bis herab zu 35°B. Mit letzterer tritt auch nach einer gewissen Zeit Passivität ein, aber dieselbe bleibt nicht bestehen, sondern nach einiger Zeit beginnt an einem Punkte der Oberfläche die Gasentwickelung von neuem, um abermals plötzlich aufzuhören etc.

Taucht man einen Eisenstab nur theilweise in starke Säure zwischen 42° und 35°B. und bringt ihn dann mit grosser Vorsicht in verdünnte Säure, sodass man zuerst den vorher eingetauchten Theil rasch in die Säure steckt und dann den oberen Theil langsam nachschiebt, so findet zuerst kein Angriff statt, nach einiger Zeit bemerkt man am Metalle einige Bläschen sich entwickeln, was indess sehr rasch wieder aufhört: der Stab ist passiv, und zwar ist er es dadurch geworden, dass man ihn nur zum Theil in starke Säure getaucht hat. Aber dieser Zustand hat keine grosse Beständigkeit; es genügt eine geringe Erschütterung, um ihn aufzuheben. Der Grad der auf diese Weise erlangten Passivität ist übrigens verschieden, und zwar ist er um so geringer: 1. je verdünnter die zweite Säure, 2. je rauher die Oberfläche des Metalles und 3. je grösser der Durchmesser der Röhre ist.

Vf. glaubt, diese Erscheinung folgendermassen erklären zu sollen:

Sobald das Metall in die conc. Säure gebracht wird, findet chemische Einwirkung statt. Die sich hierbei entwickelnden Gasblasen lösen sich anfangs leicht vom Metall ab und in dem Wasser der umgebenden Flüssigkeit auf. Diese Löslichkeit aber ist beschränkt, und bald bleiben die Bläschen am Metall durch Capillarattraction hängen und bilden eine schützende Hülle, welche durch Erschütterung wieder zerstört werden kann. Ist die Säure wenig concentrirt (36°B.), so wird die Erscheinung intermittirend, denn die

gebildete Schicht löst sich nach einiger Zeit wieder ab, um dann durch eine neue ersetzt zu werden. Bei dem Versuche mit dem theilweise eingetauchten Eisen pflanzt sich die Wirkung der anhaftenden Gasschicht beim langsamen Eintauchen des Metalles auf die sich entwickelnden Gasblasen nach oben fort und übt eine Attraction auf diese aus, wodurch sich die Schicht von Theil zu Theil fortpflanzt.

Um den Einfluss der Verdünnung der Säure auf die Dauer der Passivität zu studiren, machte Vf. Eisen passiv und brachte es dann in verschieden verdünnte Säure:

In	einer	Säure	von	34°B.	hörte	die	Passivität	nach	11	Tagen	auf
„	„	„	„	32°B.	„	„	„	„	5	„	„
„	„	„	„	30°B.	„	„	„	„	32	Stndn.	„
„	„	„	„	28°B.	„	„	„	„	26	„	„
„	„	„	„	25°B.	„	„	„	„	24	„	„
„	„	„	„	20°B.	„	„	„	„	12	„	„

Als man die Versuche im Vacuum wiederholte, zeigte sich dieselbe Regel, doch hörte der Zustand der Passivität durchweg früher auf. (C. r. **90**. 998—1001. [26.*] April.)

Wilh. Gintl, *Krystallisirtes Berliner Blau.* Uebergiesst man frisch gefälltes Berliner Blau mit concentrirter Salzsäure, so findet bei Anwendung eines mässigen Säureüberschusses in gelinder Wärme, bei Anwendung eines grösseren Ueberschusses aber auch schon in der Kälte völlige Lösung des Berliner Blaues statt, und es resultirt eine schwach gelb gefärbte Lösung, die auf Zusatz von Wasser wieder Berliner Blau abscheidet. Lässt man eine so erhaltene Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, oder bietet man ihr Gelegenheit, durch Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Atmosphäre eine allmälige Verdünnung zu erfahren, so scheidet sich das gelöste Berliner Blau in Gestalt eines krystallinischen Sedimentes ab, das im reflectirten Lichte prächtigen Kupferglanz zeigt, sodass mit dünnen Schichten dieses Sedimentes überdeckte Glasflächen einem Kupferspiegel ähnlich erscheinen. Bei mässiger Vergrösserung betrachtet, erscheint dieses Sediment als aus regelmässigen Krystallindividuen bestehend, welche mit intensiv blauer Farbe durchscheinen und, im reflectirten Lichte gesehen, prächtig kupferroth schimmern. Aus dem Umstande, dass die Krystalle in allen Lagen dem Beobachter quadratische Flächen zukehren und überdies gegen polarisirtes Licht sich völlig indifferent zeigen, muss, was bei der Kleinheit der Krystalle durch directe Messung nicht konstatirbar war, geschlossen werden, dass die Krystalle Hexaëder darstellen. Leider gelang es Vf. bisher nicht, Krystalle von solchen Dimensionen zu erhalten, welche eine genaue krystallographische Bestimmung, sowie eine Bestimmung des Härtegrades und der Dichte zugelassen haben würden, doch unterliegt es keinem Zweifel, dass bei Ausführung des Versuches in grösseren Dimensionen und entsprechend langsamer Führung des Verdunstungs- oder Verdünnungs-Processes, die Herstellung dieser Krystalle auch in grösseren Dimensionen möglich sein wird, und es genügt die angeführte Thatsache zunächst für die Führung des Nachweises, dass das Berliner Blau als eine krystallisirbare Substanz angesehen werden darf. Von weit grösserem Interesse als dies, ist jedoch der Umstand, dass sogenanntes Turnbull-Blau, d. h. der aus Eisenoxydullösungen durch Ferridcyankalium fällbare Niederschlag, der sich gegen Salzsäure gleich dem Berliner Blau verhält, aus solchen Lösungen in gleichen Krystallen abgeschieden werden kann, wodurch ein weiterer Grund gewonnen ist, der zu Gunsten der bereits mehrfach ausgesprochenen Ansicht spricht, dass Berliner Blau und Turnbull-Blau völlig identische Verbindungen sind.

Wie bei der Löslichkeit der beiden blauen Niederschläge in Salzsäure nicht anders zu erwarten, entsteht in mit genügendem Salzsäureüberschuss versetzten Eisenoxydlösungen auf Zusatz einer gleichfalls salzsauren Lösung von Ferrocyankalium, ebensowenig ein Niederschlag als unter gleichen Verhältnissen ein solcher bei Einwirkung von Ferridcyankaliumlösung auf Eisenoxydullösungen erhalten werden kann, vielmehr entstehen in beiden Fällen blassgelbe Lösungen, die erst bei Verdunstung des Säureüberschusses oder allmäliger Verdünnung dasselbe krystallinische Sediment abscheiden, wie es aus den Lösungen der Niederschläge selbst erhalten werden kann. Beobachtet man bei der Vermischung einer Lösung von Eisenchlorür in Salzsäure mit einer salzsauren Lösung von Ferridcyankalium die Färbung der Flüssigkeit, so kann man in höchst auffälliger Weise beobachten, wie im Momente der Vermischung beider Flüssigkeiten die charakteristische Färbung der Ferridcyankaliumlösung verschwindet und einer gelben Färbung Platz macht, wie sie auch die Mischung von Eisenchlorid mit Ferrocyankalium in salzsaurer Lösung zeigt, und man kann endlich unmittelbar nach erfolgter Vermischung mittels Rhodankalium in der Lösung die Gegenwart von Eisenchlorid nachweisen. Es spricht dieses Verhalten in unzweifelhafter Weise dafür, dass bei der Reaction von Ferridcyankalium gegen Eisenoxydulsalze zunächst eine Oxydation des Eisenoxydulsalzes auf Kosten des Ferridcyankaliums erfolgt, und dass sodann erst die Bildung des Eisenferrocyanids eintritt, sodass demnach ein weiterer Anhaltspunkt zu dem Schlusse sich ergiebt, dass Berliner Blau und Turnbull-Blau

identische Körper sind. (Ber. d. österr. Ges. z. Bef. d. chem. Ind. 1879; Pol. Not. 25. 136—37. Anfang Mai.)

C. R. A. Wright und **A. E. Menke**, Ueber *Mangansuperoxyd*. (J. Chem. Soc. 37. 22—48; C.-Bl. 1880. 66.)

P. Hautefeuille, Ueber eine *neue Eigenschaft der Vanadate*. Die sauren Vanadate des Kaliums, Natriums und Lithiums besitzen die Eigenschaft, nach Art der edlen Metalle oder der Bleiglätte beim Erstarren unter Entwickelung von Sauerstoff zu spratzen. Vf. führt dies näher aus. (C. r. **90**. 744—46. [29.*] März.)

4. Organische Chemie.

Ad. Claus und **W. Halberstadt**, *m-p-Dinitrobenzoësäure durch Nitriren von p-Nitrobenzoësäure*. Dies ist die fünfte Dinitrobenzoësäure; sie entsteht neben o-p-Dinitrobenzoësäure (s. Hübner u. Stromeyer S. 346), wenn man 1 Vol. rauchende Salpeters. mit 2 Vol. rauchender Schwefelsäure mischt und in eingeschmolzenen Röhren auf p-Nitrobenzoësäure wirken lässt. Die Ba-, Ca-, Na-, K- und NH_4-Salze wurden dargestellt.

Nebenbei bemerken Verff., dass es nicht gelingt, in die Nitrobenzoësäure eine *Sulfogruppe* einzuführen; Brom wirkt zwar ein, aber das Product ist noch nicht näher untersucht. (Ber. Chem. Ges. **13**. 815—17.)

Emil Fischer, Ueber o-*Hydrazinbenzoësäure*. Diese wird in derselben Weise wie das Phenylhydrazin aus der Anthranilsäure gewonnen, was Vf. näher beschreibt. Formel $C_6H_4-COOH-N_2H_3$. Sie geht beim Erhitzen in *Hydrazinbenzoësäureanhydrid* über. (Ber. Chem. Ges. **13**. 679—82. 12. April. [25. März.] München.)

H. Kolbe und **E. v. Meyer**, *Abfertigung* des Hrn. W. Hempel bezüglich der in seiner Arbeit: Beitrag zur *Beurtheilung der Salicylsäurefrage* (1875) mitgetheilten Versuche und Schlussfolgerungen. (J. pr. Chem. [N. F.] **21**. 385—406. 2. April. Leipzig.)

H. Kolbe, *Zerstörende Wirkung der Holzsubstanz auf Salicylsäure*. Salicylirtes Wasser (0,1 g im Liter) in Fässern war während einer einjährigen Reise nach der Südsee verdorben, und dabei zeigte sich, dass alle Salicylsäure aus ihm verschwunden war. Die Vermuthung, dass die Holzsubstanz zerstörend auf die Salicylsäure eingewirkt habe, ist durch directe Versuche bestätigt worden. Es zeigte sich, dass die Säure nicht blos vom Holze absorbirt, sondern ganz vernichtet wird; was hierbei aus ihr wird, bleibt eine offene Frage. — Nicht nur aus Wasser, sondern auch aus Wein wird die darin gelöste Salicyls. durch das Holz der Weinfässer ziemlich rasch zerstört. (J. pr. Chem. [N. F.] **21**. 443 bis 447. 2. April. Leipzig.)

H. Schiff, Ueber *Digallussäure*. Gegen Freda. (Ber. Chem. Ges. **13**. 454—57. 22. März. Florenz.)

Karl Heine, Ueber *γ-Sulfoisophtalsäure* und die derselben entsprechende *γ-Oxyisophtalsäure*. Darstellung; Unterscheidung der letzteren von der α- und β-Säure. (Ber. Chem. Ges. **13**. 491—97. Berlin.)

Hermann Lönnies, Ueber die *γ-Sulfoisophtalsäure* und die *γ-Oxyisophtalsäure*. Vorstehende Notiz von Heine veranlasst den Vf. zur Mittheilung seiner Versuche über denselben Gegenstand. (Ber. Chem. Ges. **13**. 703—6. 12. April. [27. März.] Rostock.)

W. La Coste und **A. Michaelis**, Ueber *aromatische Arsenverbindungen*. (Lieb. Ann. **201**. 184—262; C.-Bl. 1879. 5.)

Otto Fischer, Ueber *Condensationsproducte tertiärer aromatischer Basen*. Die bisherigen Arbeiten des Vf's. bezogen sich auf das Verhalten des Dimethylanilins bei den mannigfaltigen Condensationsvorgängen. Im Anschlusse daran hat Vf. die drei isomeren *Dimethyltoluidine* in ihrem Verhalten zu Benzaldehyd studirt. Es hat sich dabei folgendes ergeben: das Dimethyl-p-toluidin reagirt mit $ZnCl_2$ selbst bei 120—130° nicht. Die o-Verbindung wirkt zwar ein, aber langsam, ob die dabei entstehende Base dem Tetramethyldiamidotriphenylmethan homolog ist, steht noch nicht fest. Ausgezeichnet reagirt dagegen die m-Verbindung. Die erhaltene Base $C_{25}H_{30}N_2$ ist zwar der obigen völlig analog zusammengesetzt, giebt aber bei Oxydation keinen Farbstoff.

Schliesslich erwähnt Vf., dass *Dimethylanilin*, mit Benzoësäureanhydrid und $ZnCl_2$ erwärmt, eine prächtig grüne Färbung (*Malachitgrün?*) giebt. (Ber. Chem. Ges. **13**. 807—9. 26. [14.] April. München.)

W. v. Miller, Nachtrag zu der Notiz über *neue Farbstoffe* S. 308. (Ber. Chem. Ges. **13**. 803. 26. [8.] April.)

R. Nietzki, Ueber die *durch Einwirkung von Naphtol auf Diazobenzol entstehenden Farbstoffe*. Ergänzende Bemerkungen zu der vorst. Notiz von W. v. Miller. (Ber. Ch. Ges. **13**. 800—2. 26. April. Bibrich.)

J. Ziegler, Ueber einige *Verbindungen der Leukobase aus Cuminol*. (*Tetramethyldiamidopropyldiphenylmethan*. s. O. Fischer **79**. 647). Die beste Ausbeute erhält man, wenn man Cuminol und Dimethylanilin mit $ZnCl_2$ und wenig Wasser tagelang bei 120° digerirt. Vf. hat dargestellt: das Hydrochlorat, Pikrat, Jodmethylat, Platindoppelchlorid

und durch Einwirkung von Salpetersäure ein Hexanitrotetramethyldiamidotriphenylmethan. Durch Oxydation erlangt man daraus Farbstoffe, die dem Bittermandelölgrün fast vollständig gleich sind. (Ber. Chem. Ges. **13**. 786—88. 26. [12.] April. München.)

E. A. Letts, *Einwirkung von Natrium auf Terpentinölhydrochlorat.* Die Arbeit von MONTGOLFIER (**79**. 52) veranlasst den Vf. zur Mittheilung früher erhaltener Resultate. Beim Schmelzen beider Substanzen wurde als Hauptproduct ein fester Körper erhalten, welcher bei 157—158° siedet, und dessen Analyse Zahlen gab, die nur zur Formel $C_{10}H_{17}$ passten (nicht $C_{20}H_{34}$ wie MONTGOLFIER will, denn die Dampfdichte wurde = 136,4 und 137,0 gefunden): Schmelzp. nach dem Umkrystallisiren 94°. Chlor nimmt er nach Maassgabe der Formel $2C_{10}H_{17} + Cl_2 = 2C_{10}H_{17}Cl$ auf; ähnlich Brom. — Neben diesem festen (C-H-stoff wurde noch eine bei 321—323° siedende Flüssigkeit erhalten, aus der sich Krystalle von gleicher empirischer Zusammensetzung abscheiden liessen; die Dampfdichtebestimmung spricht aber für $C_{20}H_{34}$. Auch die Mutterlauge hat dieselbe Zusammensetzung. — Durch Einwirkung von Natrium auf sogenanntes flüssiges Terpentinölhydrochlorat wurden Krystalle erhalten, die mit dem obigen $C_{10}H_{17}$ identisch zu sein scheinen. (Ber. Chem. Ges. **13**. 793—96. 26. April. [März.] Belfort. Queens College.)

E. Hjelt, *Einwirkung von Ammoniak auf die Aethylester der Camphoronsäure.* Die Camphoronsäure, von KACHLER (1871) entdeckt und von KISSLING (1878, Inauguraldiss. Würzburg) näher untersucht, ist nach letzterem eine Esteranhydridsäure $C_9H_{12}O_5$, welche durch Wasserabspaltung aus der eigentlichen zweibasischen Camphoronsäure $C_9H_{14}O_6$ entsteht; sie bildet einen Mono- und einen Diäthylester. Jener gab mit Ammoniak und Alkohol bei 144—145° schmelzende Krystalle eines (mit Alkohol verbundenen) Diamides $[C_9H_{16}N_2O + C_2H_6O]$, welches durch Kali in das Monamid übergeht; ausserdem aber auch das bei 212° schmelzende Monamid; das Diamid ist als ein Amidoamid zu betrachten. Das Monamid giebt mit Salzsäure (nicht eine Amidosäure), sondern Camphoronsäure.

Der Diäthylester giebt mit Ammoniak bei 115—130° in Röhren das bei 160° schmelzende Diamid $C_9H_{16}N_2O_4$, welches ebenfalls ein Amidoamid ist, weil es mit Kali, aber auch mit Salzsäure nur die Hälfte des N abgiebt; im letzteren Falle scheint die Amidosäure zu entstehen. Die Bildungsweise und Eigenschaften dieser Amide lässt sich schwer aus der von KISSLING für die Camphoronsäure aufgestellten Formel $COOH.C_3H_7.CH.CO.CH_2.CH(OH).COOH$ erklären: die Bildung der Amidoamide statt Diamide scheint Vf. darauf zu beruhen, dass die Hydroxylgruppe zwischen zwei mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatomen liegt. Diese Annahme steht auch mit dem Umstande, dass die Camphoronsäure leicht dreibasische Salze liefert, im Einklange. (Ber. Chem. Ges. **13**. 796—99. 26. April. Würzburg und Helsingfors.)

E. Hjelt, Ueber das *Caryophyllin.* Es hat wie bekannt dieselbe procentische Zusammensetzung wie der Campher. (MYLIUS meint die doppelte Formel $C_{20}H_{32}O_2$ an), giebt mit NHO_3 Caryophyllinsäure (MYLIUS), mit Acetanhydrid ein Acetylderivat, mit PCl_5: $C_{40}H_{63}O_3Cl$ und $C_{40}H_{63}O_2Cl_3$. Vf. nimmt daher die Formel $C_{40}H_{64}O_4$ an. (Ber. Chem. Ges. **13**. 800. 26. April. Helsingfors.)

L. Prunier und **E. Varenne**, Ueber *Producte aus den Petroleumrückständen.* Die Vff. haben aus den festen Rückständen von der Destillation des Petroleums durch Anwendung von Lösungsmitteln verschiedene sehr kohlenstoffhaltige Producte isolirt. 1. unlöslicher Rückstand 97,4—98,0 p. c. C.; 2. durch CS_2 extrahirt mit 93—95 p. c. C; durch Alkohol, Aether und Eisessig siedend völlig erschöpft bleibt ein Rest mit 97,7 C. ber. für $nC_{14}H_2$: 97,67 C.; 3. aus Nr. 2, ferner durch fractionirte Destillation mehrerer anderer Körper, deren C-Gehalt für die Formeln $nC_{16}H_3$ und $nC_{18}H_2$ passt. (C. r. **90**. 1006—7. [26.*] April.)

Zd. H. Skraup, *Synthese des Chinolins.* C. GRAEBE kam bei Untersuchung des von PRUD'HOMME entdeckten Alizarinblaues zu dem Resultate, dieser Farbstoff besitze die Zusammensetzung $C_{17}H_9NO_4$ und sei wahrscheinlich ein dihydroxylirtes Chinon des Anthrachinolins. Seine Entstehung aus Nitroalizarin und Glycerin geht unter Wasseraustritt nach der Gleichung

$$C_{14}H_7(NO_2)O_4 + C_3H_8O_3 = C_{17}H_9NO_4 + 3H_2O + O_2$$

vor sich.

Diese Annahme GRAEBE's über die Chinolinnatur des Alizarinblaues findet in der Chinolinsynthese von KÖNIGS Stütze, ist aber sonst im strengen Sinne nicht bewiesen; sie müsste an Wahrscheinlichkeit wesentlich gewinnen, gelänge der Nachweis, dass andere aromatische Nitroderivate mit Glycerin ähnlich reagiren wie das Nitroalizarin. So wäre, auf GRAEBE's Folgerungen fussend, zu erwarten, dass Nitrobenzol mit Glycerin unter Wasseraustritt nach der Gleichung

$$C_6H_5NO_2 + C_3H_8O_3 = C_9H_7N + 3H_2O + O_2$$

in Chinolin übergeht etc.

Mit Berücksichtigung des Umstandes aber, dass bei dieser, sowie bei der erstgenannten Reaction zwei Sauerstoffatome frei werden, die den glatten Verlauf der Reaction stören können, schien es von vornherein räthlich, diesen Uebelstand zu beheben. Es lag nahe,

dies bei der Synthese des Chinolins durch Zusatz von Anilin zu versuchen, da dieses möglicherweise schon allein mit Glycerin in dem Sinne reagiren könnte, dass unter Wasseraustritt und Bildung freien Wasserstoffes Chinolin entsteht, wie es die Gleichung

$$C_6H_7N + C_3H_8O_3 = C_9H_7N + 3H_2O + H_2$$

veranschaulicht.

Die experimentelle Untersuchung hat diese Muthmassungen gerechtfertigt. Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure liefern beim Erhitzen, allerdings in sehr geringer Menge, Chinolin; in reichlicherer Menge entsteht dieses aus einem Gemische von Schwefelsäure, Glycerin und Anilin (10 p. c. des letzteren), die beste Ausbeute resultirte als Nitrobenzol und Anilin gleichzeitig in Anwendung kamen (an 25 p. c. dieses Gemenges). Das Rohchinolin geht schon bei der ersten Destillation bis auf einen sehr geringen hoch siedenden Antheil innerhalb 227—230° über; die Analyse des Platindoppelsalzes lieferte 28,98 p. c. Pt, berechnet 29,21 p. c.

Die Hoffnung, dass die Ausbeute durch Modification der bisherigen Darstellungsmethode noch gesteigert werden könne, ist nach den bisherigen Beobachtungen eine gerechtfertigte Versuche mit anderen nitro-, resp. amidosubstituirten aromatischen Körpern sind im Gange, es soll dieselbe Reaction auch mit anderen sauerstoffreichen Körpern der Fettsäurereihe vorgenommen werden.

Der Vf. glaubt berechtigt zu sein, sich dieses Feld vorläufig zu reserviren und möchte in dieses auch den Versuch einbeziehen, durch Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf ein Gemisch von Glycerin, Nitroäthan und Aethylamin zum Pyridin zu gelangen, der im Falle des Gelingens darum Interesse hätte, als auf analogem Wege substituirte Pyridine von bestimmter Stellung dargestellt werden könnten.

Bei dieser Gelegenheit wird bemerkt, dass in Verfolgung einer von Anderson flüchtig mitgetheilten Reaction gefunden wurde, dass die *Jodmethylverbindung des Chinolins*, in wässeriger Lösung mit Aetzkali versetzt, schon in der Kälte ein Oel abscheidet, während sich besonders in höherer Temperatur gleichzeitig geringe Mengen eines prachtvoll violetblau tingirenden Farbstoffes (ein dem Cyanin analoges Methylderivat?) bilden. Das Oel fängt erst über 240° an zu sieden, enthält hauptsächlich über 300° übergehende Fractionen, die niedrigst siedenden liefern ein Platinsalz, dessen Zusammensetzung dem der Verbindung des Lepidins entspricht, das aus dem Chinolinmethyljodid nach der Gleichung

$$2C_9H_7NCH_3J + K_2O = 2C_9H_6NCH_3 + 2KJ + H_2O$$

entstanden sein kann, ein Process, dessen näheres Studium jetzt leichter möglich sein wird und auch beim Pyridin versucht werden soll. (Wien. Anz. 1880. 69—71. [8.*] April. Wien, Lieben's Labor.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Marpmann, *Betriebsstörung einer Brauerei, veranlässt durch Bacterien.* Vf. theilt einen neuen Fall dieser Art mit (vergl. Reichardt, **79**. 249). Im Herbste des Jahres 1879 trat in einer Brauerei in Schwerin i. M. eine eigenthümliche Nachgährung des Bieres auf, die der Besitzer in seiner 20jährigen Thätigkeit nie beobachtet hatte. Nachdem die vergohrenen Biere ca. 14 Tage gelagert hatten, begann die Gährung von neuem, und das Bier bekam einen halb sauren, halb fauligen Geschmack. Der Brauereibesitzer versuchte die Krankheit durch frisches Verpichen seiner Gährgefässe zu heben, aber vergeblich; er bezog neues Malz, neue Hefe — ohne Erfolg. Im Anfang Nov. v. J. erhielt Vf. Kenntniss von diesen Verhältnissen und gleichzeitig eine Probe Hopfen zur Untersuchung. Die chemische Untersuchung ergab: 12,8 Wasser, 22,3 in Alkohol löslich, 8,7 Asche. Da der Hopfen nicht geschwefelt war, so konnte an demselben nichts ausgesetzt werden. Die mikroskopische Prüfung ergab an einzelnen Stielen einen Anflug von Mucerineen Mycel. Dieser Pilz konnte indess nicht schädlich sein, da die Sporen der Mucorarten nur Alkoholgährung erregen. Die Gährungsbottiche waren theilweise in einem Raume zu ebener Erde, theilweise in Kellern aufgestellt. Die Wände des ersten Raumes waren mit weissem Pilzmycel grösstentheils überzogen. Die Kellerräume waren dagegen ganz mit Myxomyceten ausgekleidet. Der CO_2-Gehalt des ersten Raumes betrug 0,150 p. c. Es wurden nun 10 l Luft des ersteren Raumes durch 5 ccm pilzfreies Wasser gesogen. Dieses Wasser zeigte dann reichliche Mengen unbeweglicher Micrococcen und Stäbchenbacterien. Da durch diesen Versuch die reichliche Anwesenheit von Bacterien in der Luft bewiesen war, und sich in einem ähnlichen Falle in der Felsenkellerbrauerei bei Dresden Rauchdesinfection bewährt hatte, so wurden die erwähnten Räume erst vollständig gereinigt, dann in denselben Holzfeuer angezündet und die Thüren verschlossen. Mach einigen Tagen wurden die Wände, Fussboden, Decke etc. mit Carbolsäure haltendem Kalk gestrichen und die Gefässe durch SO_2 desinficirt. Das Uebel war durch diese gründliche Reinigung beseitigt, und nach Verwendung von frischen Rohstoffen liefert die Brauerei jetzt im Januar ein sehr gutes Bier.

Die Entwickelung der aus Kellerluft gesammelten Bacterien wurde 30 Tage lang in

Bierwürze beobachtet und die chemischen Veränderungen der Würze von 10 zu 10 Tagen untersucht. Das Resultat dieses Versuches theilt Vf. unter Beigabe von Abbildungen mit. (Arch. Pharm. [3.] **16**. 273—76. 16. April. Schwerin i. M.)

Oskar Kellner, Untersuchungen über *die (angebliche) Bildung von Fett aus Eiweiss beim Reifen des Käses.* Vf. giebt zuerst einen Ueberblick über die zahlreichen Untersuchungen, die seit Blondeau (1864) über diesen Gegenstand ausgeführt worden sind, und hebt die Schwierigkeiten hervor. welche einer definitiven Entscheidung der Frage nach der Fettbildung aus Eiweiss im Wege stehen. Um feste Vergleichspunkte zu gewinnen, hat er zu seiner Untersuchung einen mitten im Reifen begriffenen Allgäuer Backsteinkäse genommen, und die äussere ganz speckig gewordene, von der Rinde befreite Schicht dem inneren noch kreidigen, rein weissen Kern gegenüber gestellt. In beiden Partien hat Vf. das Verhältniss von Kalk und Phosphorsäure zum Fett bestimmt und hierbei vorausgesetzt, dass in dem ganzen Käse während des Reifens weder das Fett noch jene beiden Mineralstoffe einen Ortswechsel erleiden. Es ist diese Annahme um so sicherer, als die Backsteinkäse, Ziegel von circa 15 cm im Quadrat und von 5 cm Höhe, nach dem Abpressen und Salzen, in grossen Kisten zu einer continuirlichen Masse zusammengelegt, dem Reifungsprocess überliefert werden. Eine Verdunstung von Wasser aus den vom Vf. zur Untersuchung herangezogenen Schichten kann unter solchen Verhältnissen kaum eintreten. Die Untersuchung ergab nun:

auf 1 Thle. Phosphors. im äusseren Theile 22,60, im Kern 22,30 Fett
„ Kalk „ 77,12, „ 77,76 „

Hieraus erkennt man deutlich, dass beim Reifen des Backsteinkäses eine Neubildung von Fetten (Triglyceriden) nicht stattfindet (vgl. auch Sieber S. 264), sondern dass die absolute Menge des Fettes eine Verringerung erfährt, welche jedoch nicht erheblich zu sein scheint. Gegen dieses Resultat liesse sich vielleicht noch einwenden, dass beim Reifen des Käses gleichzeitig Zersetzung und Neubildung von Fetten stattfinden, und jeder dieser sich entgegenstehenden Processe dieselben Fettmengen betreffen könnte. Abgesehen jedoch davon, dass ein solches Gleichgewicht von zwei entgegengesetzt wirkenden Vorgängen von vornherein wenig Wahrscheinlichkeit besitzt, ergab auch die chemische und physikalische Untersuchung der Fette, dass bei einer etwaigen Neubildung ein Fett von fast genau derselben Zusammensetzung hätte producirt werden müssen, wie solche das bereits vorhandene Fett zeigt. (Landw. V. St. **25**. 39—46. April. [Oct. 1879.] Hohenheim.)

P. Behrend, **M. Märcker** und **A. Morgen**. Ueber den *Zusammenhang des specifischen Gewichts mit dem Stärkemehl- und Trockensubstanzgehalt der Kartoffeln,* sowie über die Methode der *Stärkemehlbestimmung in den Kartoffeln.* (Landw. V. St. **25**. 107—68. April. Halle.)

Rogalski, *Analysen von Chlorophyll.* Vf. theilt zwei Analysen von Chlorophyll mit, welche er in seiner Inauguraldissertation vom 30. Juni 1879 veröffentlicht hat. 1. 73,20 C, 10,5 H, 4,14 N, xO, 1,674 Asche. 2. 72,83 C, 10,25 H, 4,14 N, xO, 1,639 Asche. Die Substanz stammte von Lolium perenne. (C. r. **90**. 881—82. [12.*] April.)

H. Pellet, Ueber das *Vorkommen von Ammoniak in den Pflanzen.* Versuche mit Rüben und Getreidesamen ergaben überall einen Gehalt an Ammoniak, welches wahrscheinlich als Magnesiumdoppelphosphat darin enthalten ist. (C. r. **90**. 876—79. [12.*] April.) Hierauf folgt noch eine Fortsetzung. (Das. 927—29. [19.*] April.)

Robert Pott, *Untersuchungen über die Wachsthumverhältnisse der Leguminosen.* Die Pflanzen (Pferdebohne und Narbonnische Futterwicke) wurden gezählt, getheilt in untere, mittlere und obere Stengelglieder, untere Blätter, obere Blätter, Blüthen, unreife Schoten, Fruchthülsen, Samen und in sechs Wachsthumsperioden untersucht auf Holzfaser, Fett, stickstofffreie Substanz, stickstoffhaltige Substanz und Aschenbestandtheile. Die analytischen Daten sind 1. auf 1000 g Trockensubstanz und 2. auf 1000 Pflanzen berechnet und in übersichtlicher Weise tabellarisch zusammengestellt. Auf die Einzelheiten dieser sehr umfangreichen Untersuchung muss verwiesen werden.

Folgendes sind die Resultate:

I. *Pferdebohne.* 1. Die Pflanze nimmt bis an's Ende ihres Wachsthumes an Gewicht zu. Die grösste Massenzunahme erreicht dieselbe kurz vor Beginn der Reife, die geringste hat nach fast beendigter Blüthe statt. — 2. Nach der Blüthe ist die Zunahme der Pflanze fast nur noch auf Rechnung der Schoten zu setzen. — 3. Die Holzfaserbildung erreicht mit der Reife der Pflanzen ihr absolutes und relatives Maximum, sie ist eine geringere, als die Production der übrigen organischen Pflanzensubstanz. — 4. Den relativ grössten Holzfasergehalt zeigen die Stengel und zwar die unteren Theile derselben. — 5. Die Fettsubstanz wird in absolut grösster Menge am Ende der Vegetation, die relativ grösste zur Blüthezeit gebildet. — 6. Die absolut und relativ grössten Quantitäten stickstofffreier Substanz erzeugen die Pflanzen vor Beginn der Reife, das absolute Minimum noch vor dieser Zeit. — 7. Die Stengel sind relativ reicher an stickstofffreien Substanzen, als die Blätter, diese ärmer, als die Blüthen und die Schoten. — 8. Die stickstoffhaltige Substanz. Am stickstoffreichsten (procentisch) ist die ganze Pflanze während der

Blüthe; den niedrigsten Stickstoffgehalt zeigt dieselbe vor Beginn der Reife. — 9. Die oberen Pflanzentheile sind meist stickstoffreicher als die unteren Organe; den relativ niedrigsten Stickstoffgehalt besitzen die unteren Stengel. — 10. Von wesentlichem Einflusse auf den Stickstoffgehalt der Pflanzen ist ihr Alter. Namentlich werden die Blätter mit zunehmendem Alter um ein erhebliches stickstoffärmer. — 11. Die Mineralsubstanzen werden von den Pflanzen während ihrer ganzen Entwickelung aufgenommen. In der Blüthezeit erreicht die Aufnahme an Mineralstoffen ihren Höhepunkt. Die relativ grössten Mengen enthalten die Pflanzen in den ersten Perioden.

2. *Narbonnische Wicke.* 1. Die Pflanzen nehmen während der ganzen Vegetationsdauer an Masse zu. Die grösste Gewichtszunahme erfolgt unmittelbar vor dem Ausreifen der Schoten, die geringste in der Zeit der beginnenden Reife. Eine scheinbare Gewichtsabnahme zeigen die reifen Pflanzen. Diese Abnahme erklärt sich durch das Abwelken und das Abfallen einzelner Pflanzentheile; auch gegen das Ende der Vegetation nehmen die Pflanzen noch an Gewicht zu; die Gewichtsvermehrung betrifft aber nur die Samen. — 2. Am frühesten hört die Massenvermehrung in den unteren Blättern auf. — 3. Das absolute Maximum der Holzfaserbildung fällt mit dem Ende der Blüthe zusammen, das relative mit der Reife der Pflanzen, die Holzfaser bildet sich stets in geringeren Mengen als die übrigen organischen Stoffe. — 4. Als die relativ holzfaserreichsten Organe der Pflanzen sind die unteren Stengelglieder zu bezeichnen. — 5. Das Fett findet sich in absolut und relativ grösster Quantität in den abgeblühten Pflanzen. — 6. Den relativ höchsten Fettgehalt zeigen die Blätter. — 7. Die stickstofffreien Substanzen. Die absolut grösste Production dieser Substanzen fällt in die Zeit des Abblühens der Pflanzen. — 8. Im Allgemeinen sind die Blätter procentisch ärmer an stickstofffreien Substanzen als die Stengel. — 9. Die stickstoffhaltige Substanz. Die für die stickstoffhaltige Substanz gefundenen Zahlen bilden keine auf- oder absteigende Reihe. Bis an das Ende der Blüthe nimmt die Stickstoffbildung zu, um wieder ab-, nochmals zu- und schliesslich abermals abzunehmen. Das Maximum der Stickstoffzunahme fällt in die Zeit, da die Samen zu reifen anfangen. — 10. Procentisch am stickstoffärmsten sind die Pflanzen zur Zeit, da die Schoten zu wachsen aufhören. Kurz nach beendigter Blüthe ist der Stickstoffgehalt der Pflanzen am bedeutendsten. — 11. Im Allgemeinen sind die unteren Pflanzentheile ärmer an Stickstoff als die oberen. Die Blätter enthalten durchgehends mehr Stickstoff als die Stengel, die Samen mehr als die Blattorgane. — 12. Je älter die Blätter, um so stickstoffärmer. — 13. Die Mineralbestandtheile assimiliren die Pflanzen bis zur Reife. Am aschereichsten (procentisch) sind die reifenden Pflanzen. In die Zeit der beginnenden Reife fällt auch das absolute Maximum der Aufnahme an Mineralbestandtheilen seitens der Pflanzen. Von einem Vergleiche beider Pflanzen muss noch Abstand genommen werden, bis der zweite Theil der Untersuchung zum Abschlusse gekommen ist. (Landw. Vers.-Stat. **25.** 57—106. April. Jena.)

H. Macagno, *Tanningehalt des Sumachlaubes.* Die unteren älteren Blätter enthalten, wie Vf. fand, weniger Tannin, als die oberen. Im Verlaufe der Vegetation sinkt der Tanningehalt. (Chem. News. **41.** 63.)

Micchele Coppola, *Bestandtheile von Stereocaulum vesuvianum.* Die Pflanze wurde mit Kalkmilch ausgezogen, der Auszug mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag durch H_2S zersetzt, die hierdurch abgeschiedene organische Verbindung mit Aether ausgeschüttelt. So erhielt Vf. einen harzigen Farbstoff und eine Säure, welche wahrscheinlich Bernsteinsäure ist. (Gazz. chim. ital. **10.** 9. Januar. Cagliari.)

Angelo Funaro, Studien über die *Bildung der fetten Oele und über die Reifung der Oliven.* Vf. gedenkt der über diesen Gegenstand bisher angestellten Untersuchungen von De Luca (1865), Harz (Ann. **19.** 161) und Roussille (1878) und theilt dann seine Resultate mit, die er mit in der Nähe von Pisa gesammelten Oliven erhalten hat. Dieselben bestätigen die Folgerungen, De Luca's und Roussille's, dass sich der Kern früher entwickelt, als das Fruchtfleisch, und dass mit der Zunahme des Gewichtes der Frucht der Fettgehalt in derselben zunimmt, bei zwar langsamer, jedoch continuirlicher Wasserabnahme. Ueberdies ist nachgewiesen, dass sich der Fettgehalt stets an Ort und Stelle bildet, und man fand, dass der Aetherextract der Blätter sich vollständig von dem der Früchte unterscheidet sowohl in seinem physikalischen, als chemischen Verhalten. Was den Mannit betrifft, so konnte derselbe mittels wiederholter Behandlungen der Blätter und des Fruchtfleisches mit Alkohol u. Aether in geringer Quantität erhalten werden, und zwar gelang die Gewinnung blos aus den vom November bis Februar gelösten Blättern. In manchen Fällen konnte er ihn auch der Menge nach bestimmen, und zwar fand er: im November 1,66, im December 1,36, im Februar 1,50 per 100 g Blätter. Hieraus lässt sich schliessen, dass sich in der Frucht blos dann Mannit in bestimmbarer Menge vorfindet, wenn der Fettgehalt schon zum grössten Theile ausgebildet ist. Demnach kann man annehmen, dass der Mannit nichts mit der Bildung des Fettes zu thun habe; es scheint vielmehr ein Umwandlungsproduct von Kohlenhydraten zu sein. Der Olivenbaum gehört bekanntlich derselben Pflanzenfamilie an, wie die Esche, welche grosse Mengen Mannit enthält, welcher

wenn auch fortwährend vorhanden, doch von eben so untergeordneter Bedeutung ist, wie in anderen Pflanzen: im Granatbaume, Zimmetbaume, Mutterkorne, in der Gurke. (Landw. V.-St. **25**. 52—56. April. Pisa.)

E. v. Raumer und **Ch. Kellermann**, *Die Function des Kalks im Leben der Pflanze.* Mikrochemische Versuche mit Feuerbohnen haben zu Resultaten geführt, welche im Wesentlichen mit den Ergebnissen früherer, besonders der von Böhm ausgeführten (**75**. 342) übereinstimmen. Es ergiebt sich aus allem: ein Mal, dass der Kalk zum Leben der Pflanze absolut nöthig ist und speciell, dass seine Function im engsten Zusammenhange mit der Verarbeitung der Kohlehydrate steht; endlich, dass bei der Feuerbohne der im Samen vorhandene Kalk nicht entfernt zum normalen Verbrauche der stickstofffreien Reservestoffe ausreicht. Es ist nun die Frage: wird durch den Kalk die Lösung und der Transport der Reservestoffe, resp. der Stärke, bedingt, oder ist er zur Umsetzung derselben in Baustoffe der Zellwand, in Cellulose nöthig? Diese Frage zu beantworten, bietet einige Schwierigkeiten. Es ist nämlich offenbar, dass mit dem Aufhören des Transportes und des Nachschubs von Nährstoffen auch die Umsetzung derselben und der Aufbau neuer Pflanzentheile unterbleiben muss. Andererseits aber liegt es in der Natur der Sache, dass der Nachschub aufhören muss, wenn die Verarbeitung des bereits zugeführten Materiales aufhört, durch welche ja nach den Gesetzen der Diffussion jener bedingt ist. Infolge dessen lässt sich ein grosser Theil der beobachteten Erscheinungen sowohl auf die eine als auf die andere Weise erklären. Doch dürfte im Ganzen die Wagschale sich mehr der Annahme zuneigen, dass der Kalk seine Rolle spielt bei der Umsetzung der Reserve-, resp. Assimilationsstoffe in Baustoffe, der Stärke in Cellulose.

Es ist ja offenbar, dass der Kalk bei seiner Function verbraucht wird, d. h. wenn er eine gewisse Arbeit gethan, geht er in einen Zustand über, in dem er nicht weiter wirksam und functionsfähig ist. Nun lässt sich aber das Auftreten der Seitentriebe, die sich nach dem Beginn des Absterbens am unteren Ende des Haupttriebes entwickeln, wohl kaum auf andere Weise erklären, als dass der Kalk durch das Absterben der oberen Pflanzentheile dort wieder frei wird, mit der zurückwandernden organischen Substanz ebenfalls zurückkehrt und dann im unteren Theile der Pflanze neue Wachsthumserscheinungen hervorruft. Das Freiwerden des Kalks liesse sich am leichtesten erklären, wenn man ihn bei der Bildung der Cellulose in irgend welcher Weise gebunden ansähe und beim Absterben der Zellen aus dieser Bindung frei werden liesse.

Bei der Annahme des Kalks als Transportmittel dürften sich der Erklärung der beobachteten Erscheinungen wohl grössere Schwierigkeiten entgegenstellen. Es wäre schwer, einen Grund zu finden, warum in der Pflanze, welche bis oben hin noch Kohlehydrate führt, plötzlich die Wanderung derselben nach oben hin stockte, dagegen eine Rückwärtsbewegung an deren Stelle träte und weiterhin ein Eintreten der Nährstoffe in die neu gebildeten Seitentriebe.

Dass die Kohlehydrate aus den absterbenden Theilen, auch der kalkfrei gezogenen Pflanzen, zurückwandern, ergeben die Beobachtungen unzweifelhaft, sowie die Anhäufung derselben im hypokotylen Gliede, resp. im untersten Theile des Stengels, der dadurch zuweilen zu neuen Dickenwachsthum veranlasst wird.

Mit dieser Annahme dürfte sich wohl auch die Erscheinung erklären lassen, dass einzelne der ohne Kalk gezogenen Pflanzen in demselben Maasse langsam nach oben weiter wachsen, als von unten her ihre Blätter abstarben: der frei werdende Kalk entfaltete oben seine neue Thätigkeit. Die Verschiedenheiten im Verhalten der Pflanzen, die unter gleichen oder ähnlichen Bedingungen ohne Kalk erzogen wurden, liesse sich vielleicht aus einer mehr oder minder normalen Entwickelung der gebildeten Organe erklären. Wuchsen sie so rasch, dass der Kalk verbraucht war, bevor sie eine gewisse Reife erlangt, so waren sie natürlich weniger widerstandsfähig, als langsamer entwickelte. Auch darf vor allem der gewaltige Einfluss nicht übersehen werden, den ein grösserer oder geringerer Kalkgehalt des Samens auf derartige Verhältnisse ausüben kann. (Landw. V.-St. **27**. 25 bis 38. Erlangen.)

Alexander Müller, Ueber *Nitrification.* Bemerkung gegen Warington. (Landw. Vers.-Stat. **24**. 455—56. Berlin.)

J. Moritz, Ueber die *Wirkungsweise des Schwefels als Mittel gegen den Traubenpilz.* Wenn Reben, die von Oidium Tuckeri befallen sind, rechtzeitig mit gepulvertem Schwefel überstäubt werden, so wird dadurch der Verbreitung dieses Pilzes eine Schranke gesetzt, Zur Erklärung der Wirkungsweise dieses Mittels hat Vf. Versuche angestellt, welche zeigen, dass dabei die Bildung schwefliger Säure stattfindet. (Landw. Vers.-Stat. **25**. 1—4. März. Geisenheim.)

Emil Lyttkens, *Samenprüfung und Samencontrole* in Schweden. (Landw. Ver.-Stat. **24**. 465—66. April. [Dec.] Halmstad.)

Friedr. Nobbe, Ist die *natürliche Farbe der Cultursamen ein sicheres Kriterium ihres Gebrauchswerthes?* (Landw. Vers.-Stat. **24**. 456—64. April. Tharand.)

H. Pellet, Ueber das *Verhältniss der Mineralsubstanzen zu den Stickstoffverbindungen*

in der Zuckerrübe. CHAMPION u. PELLET haben früher (1876) für 100 kg Zucker 14,30 kg Mineralsubstanz (abzüglich der CO_2) gefunden. Vf. hat die Versuche fortgesetzt mit schlesischen Rüben (von JAUER). Es ergiebt sich aus den im Originale tabellarisch zusammengestellten Resultaten: 1. Es besteht ein constantes Verhältniss zwischen Zucker u. Phosphorsäure. 2. Kalk und Magnesia variiren innerhalb enger Grenzen. 3. Sehr variiren Kali und Natron, doch bei Vermehrung des einen findet Verminderung des anderen statt. 4. Diese Vertretung geschieht nach Aequivalenten. 5. Die schlesischen Rüben sind reicher an Natron als die französischen. 6. Jene enthalten weniger Chlor und weniger Stickstoff aber mehr Schwefelsäure als diese. 8. Da die Mineralsubstanzen in einem constanten Verhältnisse zum Zucker stehen, so kann man die Wichtigkeit einer jeden einzelnen in Bezug auf den Zucker berechnen:

1 kg	Phosphorsäure	entspricht fast . . .	100	kg Zucker
1 „	Magnesia	„ „ . . .	75	„ „
1 „	Kalk	„ „ . . .	60	„ „
1 „	Kali	„ „ . . .	18—33	„ „
1 „	Natron	„ „ . . .	28—66	„ „
1 „	Kali u. Natron zusamm.	„ . . .	15	„ „
1 „	Stickstoff	„ „ . . .	115—30	„ „

In Anbetracht des festen Verhältnisses der drei ersten kann man die einzelnen Düngerbestandtheile nach ihrer Nützlichkeit für die Rüben folgendermaassen ordnen: 1. Phosphorsäure, 2. Magnesia, 3. Kalk, 4. Kali und Natron, 5. Stickstoff.

9. Das Verhältniss zwischen Zucker und Phosphorsäure wurde von verschiedenen Chemikern bestimmt. Es fanden für 100 kg Zucker

	PAGNOUL	BARBET	Vf.
Phosphorsäure	0,97 kg	1,28	1,19
	1,02 „	1,15	1,158

10. Die Magnesia ist in der Rübe jedenfalls als Ammonium-Magnesiumphosphat vorhanden. (C. r. **90**. 825—27. [5.*] April.)

G. Janecek, Beitrag zur Kenntniss der *chem. Zusammensetzung der Futterrüben.* Vf. theilt die Resultate der Untersuchung zweier von einem vergleichenden Culturversuche stammender Rübensorten: „Golden Tankard“ und „Mammoth long red“ (Mangold long red) mit, wie sie veranlasst wurde durch die mit beiden Rübensorten erzielten auffällig verschiedenen Fütterungsresultate. Im Gegensatze zu den sehr günstigen Fütterungsergebnissen bei Mamm. long red hatte nämlich das Verfüttern der am Continente noch fast gar nicht bekannten, von England stammenden Golden Tankard anhaltende Diarrhöen u. Abmagerung der Versuchsthiere zur Folge. An näheren Bestandtheilen wurde Zucker, Oxalsäure, Gerbsäure und die anorganischen Stoffe (NH_3, N_2O_5, CO_2, SO_3, Cl, P_2O_5, SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, Mn_3O_4, CaO, MgO, K_2O, Na_2O) bestimmt und beobachtet, dass zwar die Gehaltsverschiedenheiten an den einzelnen Bestandtheilen bei beiden Rübensorten wenig differiren, dass aber diese Verschiedenheiten alle in einem Sinne verlaufen, d. h. alle jene Stoffe, denen unter Umständen eine purgirende Wirkung zugeschrieben werden muss (Salpetersäure, Schwefelsäure, Oxalsäure, Magnesia und die Alkalien) bei Golden Tankard reichlicher vertreten sind als bei M. long red, während umgekehrt der Gerbstoffgehalt bei M. l. r. der grössere ist. Auf die frische Rübe bezogen, enthielt nämlich

	Gold. Tank.	M. l. r.
Gerbstoff	0,104 p. c.	0,261 p. c.
Oxalsäure	0,071 „	0,056 „
Salpetersäure . . .	0,168 „	0,063 „
Schwefelsäure . . .	0,043 „	0,039 „
Magnesia	0,073 „	0,067 „
Kali und Natron . . .	0,698 „	0,606 „

Die scheinbar geringen Differenzen gewinnen an Bedeutung, wenn man sie auf die grosse tägliche Futterdosis umrechnet. Bei Mastochsen z. B. betrug diese 40 k frischer Rübe, entsprechend folgenden Mengen an Einzelbestandtheilen in Grammen ausgedrückt:

	Gold. Tank.	M. l. r.	Differenz
Gerbstoff . . .	41,6	104,4	62,8
Oxalsäure . . .	28,4	22,4	6,0
Salpetersäure . . .	67,2	25,2	42,0
Schwefelsäure . .	17,2	15,6	1,6
Magnesia . . .	29,2	27,2	2,0
Kali und Natron . .	279,2	242,4	36,8

Mit Rücksicht auf diese Ziffern findet Verf. die beobachtete Wirkungsverschiedenheit beider Rüben erklärlich.

Für die *Bestimmung der Oxalsäure* giebt ferner der Vf. in derselben Arbeit folgende Methode an. 150 bis 300 g Rübenbrei (Längsschnitt) werden zwischen Leinen ausgepresst, der Rückstand wiederholt mit HCl haltigem Wasser ausgewaschen, die vereinten Flüssigkeiten filtrirt. Das Filtrat wird unter Zusatz von NH_3 mit $CaCl_2$ gefällt, der unreine Niederschlag am Filter ausgewaschen und in möglichst wenig, stark verdünnter HCl gelöst, die salzsaure Lösung mit Bleiessig gefällt. Der Bleiniederschlag wird am Filter heiss ausgewaschen, noch feucht abgespült, mit H_2S zerlegt, der flüssige Theil abfiltrirt. Das letztere Filtrat wird bis zum Verjagen von H_2S erwärmt, mit NH_3 neutralisirt, concentrirt u. darin schliesslich in gewohnter Weise mittels Braunstein und Schwefelsäure die Oxalsäure bestimmt. (Listy chem. **4**. 138—42. Febr.)

Franz Högyes, *Beiträge zur Kenntniss der Häminkrystalle.* Da die Hämoglobinkrystalle des Blutes verschiedener Thiere oft sehr abweichende Krystallformen haben, so dass man mit Ausnahme des triklinischen Systemes alle Krystallsysteme vertreten findet, und bei den Krystallen derselben Form oft verschieden grosse Krystallwinkel antrifft (der spitze Winkel der rhombischen Hämoglobinkrystalle des Menschen beträgt 54,6° [nach Lang], der des Hundes 60° [Funke], dürfte auch bei den Häminkrystallen eine verschiedene Form oder ein verschieden grosser Krystallwinkel, je nach dem Hämoglobin, aus welchem dieselben gewonnen wurden, möglich sein. —

Die Häminkrystalle werden als dem rhombischen System angehörige Krystalle beschrieben, auch wird von ihnen behauptet, dass sie in diesem System angehörigen, zahlreichen Formen krystallisiren. Die genauere Kenntniss dieser Eigenschaft der Häminkrystalle verdient schon wegen der praktischen Bedeutung, welche denselben in der gerichtlichen Medicin zukommt, volle Aufmerksamkeit. Vf. glaubt daher keine unnütze Arbeit zu unternehmen, indem er die Teichmann'schen Häminkrystalle einer näheren Untersuchung unterzog. Untersucht wurden Häminkrystalle von dem Blute der Menschen, Rinder, Schweine, Schafe, Hunde, Katzen, Kaninchen, Meerschweinchen, Maus, des Iltis, Huhnes, der Taube, Gans, Ente, schliesslich auch Häminkrystalle aus dem Blute der Rana esculenta und temporaria. Aus dem Blute eines jeden dieser Thiere machte er über 25 Präparate, die alle untersucht wurden. Was die Form dieser Krystalle betrifft, so haben alle (Vf. untersuchte über 400 Stück Präparate) nur eine Krystallform. Die in der That oft vorkommenden Hanfkorn-, Fragezeichen-, Zwillings- und Schwalbenschwanzformen sind alle nur unvollkommen entwickelte, daher Missbildungen ein und derselben Krystallform. Das Verhalten der Häminkrystalle in dem polarisirten Lichte überzeugt uns, dass die oft vorkommenden Krystallsterne blos zufällig übereinander gelagerte Krystalle sind; zugleich lehrt aber die Untersuchung im polarisirten Lichte auch, dass diese Krystalle nicht, wie allgemein angegeben wird, dem rhombischen System angehören, sondern dem monoklinischen oder triklinischen System; welchem von beiden, kann bei der flächenförmigen Ausdehnung dieser Krystalle nicht entschieden werden, die grössere Wahrscheinlichkeit aber spricht für das monoklinische System. Das Hämin krystallisirt also nur in einer Form, welche dem in einer Richtung gedehnten rhombischen Täfelchen gleicht und keinesfalls dem rhombischen, höchst wahrscheinlich aber dem monoklinischen System angehört; die sonst vorkommenden Krystallbilder sind nur Missbildungen derselben Krystallform. Flüchtig betrachtet, scheinen diese rhombenförmigen gedehnten Täfelchen sehr verschiedene Winkelgrössen zu haben, die nähere Untersuchung lehrt aber, dass dies nicht der Fall ist. Vf. hat in dieser Richtung mit dem Goniometer im polarisirten Lichte und bei starker Vergrösserung (Siebert und Kraft Object. VII.) zahlreiche Messungen unternommen. Die Zahl vollkommen ausgebildeter Krystalle ist in einem Präparate oft auffallend gering und doch können zu Winkelmessungen nur solche Krystalle benutzt werden. Zur Controle maass man jedesmal sowohl den spitzen, als auch den stumpfen Winkel. Die Ergebnisse einer Untersuchung fasst Vf. in der folgenden Tabelle, wo von einer jeden Blutart die Grösse des spitzen Winkels bei fünf Krystallen angegeben ist, zusammen:

Mensch	Rind	Schwein	Schaf	Hund	Katze	Kaninchen	Meerschweinch.	Iltis	Maus	Huhn	Taube	Gans	Ente	Rana esculenta	Rana temporaria
58	59	58	58	60	59	60	60	58	57	60	59	59	58	60	58
60	60	60	57	59	60	60	60	60	58	59	60	60	59	59	60
60	61	59	60	61	60	59	59	59	60	60	60	59	58	59	60
59	60	60	60	60	58	57	60	61	59	59	60	58	60	60	57
60	59	59	59	60	60	60	60	60	57	59	60	60	58	60	60

Wie man sieht, sind die Abweichungen nur gering und können zum grössten Theile gewiss als Versuchsfehler betrachtet werden; man kann daher die Winkelgrösse der Häminkrystalle im Mittel zu $\frac{60^0}{120^0}$ angeben. Dennoch ist in den Häminkrysallen der verschiedenen Thiere, welche Vf. untersuchte, weder in der Krystallform noch in der Grösse der Krystallwinkel ein Unterschied nachzuweisen. (Med. Centralbl. **18.** 189—91. 17. April. Klausenburg.)

7. Analytische Chemie.

v. d. Burg, Ueber die *Löslichkeit des Morphins in Chloroform.* Bei seinen Versuchen bediente sich Vf. eines durch viermaliges Waschen mit seinem gleichen Vol. Wasser und Destilliren über Chlorcalcium gereinigten Chloroforms, dem zum Theil eine bestimmte Menge Alkohol zugesetzt wurde. Das Morphium wurde, frisch gefällt und zu einem feinen Pulver verrieben, mehrere Stunden bei steigender Temperatur und unter öfterem Umschütteln mit dem Chloroform in Berührung gebracht und rasch filtrirt. 10 ccm der Lösung wurden in einer Porcellanschale verdampft und der Rückstand gewogen. Es wurden so folgende Resultate erhalten. Bei einem Alkoholgehalte des Chloroforms von 0 p. c. betrug der Rückstand 1 mg, von 1 p. c. 5 mg, von 5 p. c. 45 mg, von 10 p. c. 90 mg. Der Rückstand aus dem reinen Chloroform war kaum sichtbar, das des Chloroforms mit 1 bis 5 p. c. Alkohol hatte die Consistenz eines farblosen Firnisses, das des 10 p. c. Alkohol enthaltenden Chloroforms war eine krystallinische Masse. Darnach erfordert 1 Thl. Morphium 10000 Thle. reinen Chloroforms zur Lösung, von dem mit 10 p. c. Alkohol versetzten aber nur 111 Thle.

Der Vf. hebt hervor, dass die Löslichkeit eines mit Narcotin verunreinigten Morphiums (Narcotin löst sich bekanntlich in Chloroform sehr leicht) eine viel grössere sei, und glaubt, die falschen Angaben mancher Lehrbücher rührten vielleicht daher, dass mit nicht ganz reinem Morphium operirt worden sei. (Pharm. Weckbl.; Ztschr. f. anal. Chem. **19.** 222 bis 223. Anf. April.)

Henry G. Debruwell, *Zur Erkennung kleiner Mengen Wasser in Alkohol.* Hierzu empfiehlt Vf. übermangansaures Kali, welches seinen Beobachtungen zufolge in absolutem Alkohol ganz unlöslich ist. Versetzt man 10 ccm absoluten Alkohols mit einem Tropfen Wasser und fügt übermangansaures Kali zu, so wird etwas davon aufgelöst, wie man an der eintretenden Rothfärbung erkennt. Aus dem Grade der Färbung, welche ein Alkohol mit Kaliumpermanganat annimmt, kann man auf seinen Wassergehalt schliessen. (Ann. J. of Pharm.; Z. f. anal. Chem. **19.** 209.)

E. Schrader, *Analysen einiger Biere,* welche in Königsberg gebraut sind.

Bezeichnung des Bieres	Spec. Gewicht bei 16,5°C.	Alkohol	Extract	Zucker	Dextrin	Eiweisskörper	Asche	Kohlensäure	Phosphorsäure	Acidität ohne CO_2 5 ccm Bier = x ccm $^1/_{10}$ Normal-Natron	Stickstoff	Bleibt f. Gummi, Bitterstoffe v. Extract
Worieuer, Somm.	1,0172	4,080	5,325	1,021	3,620	0,450	0,210	0,18	0,072	0,91	0,0702	0,02[illegible]
Ponarther, Wint.	1,0222	3,540	6,633	—	—	—	0,310	0,21	—	1,39	—	—
Ponarther, Somm.	1,0250	3,220	7,250	1,050	5,570	0,430	0,190	0,25	0,051	0,41	0,0670	0,01[illegible]
Wickbolder, Märzbräu . . .	1,0191	3,680	5,010	1,010	3,390	0,380	0,220	0,23	0,084	0,75	0,0592	0,01[illegible]
Schoenbuscher, Sommer . . .	1,0188	4,480	5,250	1,030	3,505	0,440	0,250	0,19	—	0,70	0,0686	0,02[illegible]
Schoenbuscher, Herbst	1,0265	4,010	6,750	1,430	4,120	0,730	0,390	0,24	0,120	0,52	0,1084	0,0[illegible]
Schoenbuscher, Winter	1,0290	4,000	9,225	1,940	6,700	0,350	0,200	0,26	0,071	0,63	0,0546	0,03[illegible]

(Z. für anal. Chem. **19.** 167—70. Anfang April. Palmnicken, Ostpreussen.)

Kleine Mittheilungen.

Untersuchung des Wachses, von H. HAGER. Um Bienenwachs von Ceresin zu unterscheiden, genügt in den meisten Fällen die Anwendung von Weingeist, Boraxlösung und Sodalösung. Schwimmt das Wachs (in Form erstarrter Tropfen) auf dem Weingeiste von 0,954 spec. Gew. oder sinkt es unter in dem Weingeiste von 0,965 spec. Gew., so liegt sicher ein künstliches oder verfälschtes Bienenwachs vor. Im Falle, dass es in ersterem Weingeiste untersinkt und im anderen obenauf schwimmt, es also das spec. Gew. des Bienenwachses zeigt, so entscheiden die Proben mit Borax und Soda. Doch kommen auch gerichtliche Fälle vor, in welchen die Erkennung des Bienen-, Pflanzen- und künstlichen Wachses entscheidend ist. Hierzu empfiehlt Verf. sein altes modificirtes Verfahren: Die Untersuchung umfasst folgende Vornahmen:

I. *Bestimmung des spec. Gewichtes.* Wenn die Masse des Wachses nicht von Feuchtigkeit durchsetzt ist, schneidet man mit einer heiss gemachten Messerklinge 5 und mehr kleine Stückchen ab, oder man schmelzt einige Gramme in einem Schälchen mit Ausguss, tropft das Wachs auf eine Glasplatte, welche mit einem feuchten Tuche vorher abgewischt ist und legt die Glasplatte in kaltes Wasser. Entweder lösen sich die Wachstropfen bei leisester Berührung leicht ab oder man stösst sie nach Verlauf einer halben Stunde mit einem Messer ab. Das spec. Gew. wird durch die bekannte Schwimmprobe unter Mischung von Wasser und Weingeist bestimmt, bis die Wachsstückchen nämlich in der in eine rotirende Bewegung versetzten Mischung kreisend schwimmen, ohne die Neigung des Auf- und Abwärtssteigens wahrnehmen zu lassen. Die Wachstropfen, welche etwa ein Luftbläschen einschliessen, sind leicht zu erkennen, denn während die Hauptmenge der Tropfen am Grunde der weingeistigen Flüssigkeit sich sammelt, schwimmen die bläschenhaltenden nach oben oder am Niveau der Flüssigkeit. Letztere beseitigt man. Die Eigenschwere des Wachses, des gelben und weissen, liegt zwischen 0,956 und 0,964, ist also durchschnittlich 0,960 und meist 0,958—0,960. Liegt das spec. Gew. ausser 0,956—0,964, so ist das Wachs einer Fälschung sehr verdächtig. Das spec. Gew. ist meist ein höheres bei Wachs, welches Stearinsäure, Harz oder Japanisches Pflanzenwachs beigemischt enthält. Es ist leichter bei einer Beimischung von Paraffin oder Erdwachs und Talg.

II. *Lösung in Chloroform oder in einem fetten Oele in der Wärme.* Die Lösung ist bei trockenem Bienenwachse klar, bei feuchtem etwas trübe, in der Lösung darf sich aber kein Bodensatz bilden, welcher gesammelt und mit warmem Benzin oder Aether abgewaschen näher zu bestimmen ist (Mineralstoffe, Stärkemehl etc.)

III. *Boraxprobe.* In einem Reagircylinder werden 6—8 ccm kalt gesättigte Boraxlösung mit einem bohnengrossen Stücke des Wachses bis zum Schmelzen des Wachses erhitzt und sanft agitirt. Die wässerige Flüssigkeit trübt sich etwas bei reinem Bienenwachse, erscheint aber nie milchig trübe. Stellt man zum langsamen Erkalten bei Seite, so sammelt sich die Wachsschicht am Niveau der Flüssigkeit, diese fast klar oder nur wenig trübe oder halb durchscheinend lassend. Wird sie dagegen sofort milchig trübe und bleibt sie auch nach dem Erkalten undurchsichtig und milchähnlich, so sind in dem Bienenwachse entweder Japanisches Pflanzenwachs oder Stearin gegenwärtig. Harz und brasilianisches Pflanzenwachs verhalten sich in dieser Probe wie reines Bienenwachs.

IV. *Sodaprobe.* In einen Reagircylinder giebt man 6—7 ccm Natroncarbonatlösung (1 Salz, 6 Wasser) und ein bohnengrosses Stück des Wachses. Man operirt in der Weise, dass die obere Schicht der Flüssigkeit ohne Agitation bis zum Schmelzen des Wachses erhitzt wird. Findet hier an der Wachsschicht ein starkes Aufschäumen statt, so ist Stearinsäure wahrscheinlich gegenwärtig. Man erhitzt nun das Ganze bis zum Aufkochen. Wird hierbei die Flüssigkeit milchig, milchiggelblich oder milchweiss, so liegt die Gegenwart von Japanischem Pflanzenwachse oder Stearinsäure vor. Nach dem Erkalten ist die wässerige Flüssigkeit in diesem Falle immer noch milchig, bei Japanischem Wachse mehr oder weniger breiig, selbst steif, während bei Stearinsäure die milchähnliche Schicht gewöhnlich flüssig und auch wohl von nicht milchigen Schichten durchsetzt erscheint. Die Wachsschicht am Niveau ist meist mürbe oder wenig hart.

Bei reinem Bienenwachse erscheint nach dem langsamen Erkalten die Wachsschicht hart und die wässerige Schicht ist zwar trübe, aber nicht milchig, sogar oft halb durchscheinend und vollkommen flüssig.

Enthält das Bienenwachs Fichtenharz, so findet bei dieser Probe eine glatte Scheidung des Harzes statt. Statt bis zum einmaligen Aufkochen zu erhitzen, lässt man eine Minute kochen und dann langsam in der Ruhe erkalten. Die Masse besteht dann aus 3 Schichten, einer oberen, ziemlich scharf abgegrenzten harten Wachsschicht, einer flüssigen, nur wenig oder unbedeutend trüben Wasserschicht, und einer am Grunde derselben befindlichen lockeren oder flockigen Harzschicht. Dass auf diese Weise eine quantitative Bestimmung des Harzgehaltes möglich ist, liegt auf der Hand. (Pharm. Centralh. **21.** 119—21. 8. April.)

Patente: J. P. Laroche und J. P. Prat, Bordeaux. *Herstellung von Nickel.* Neucaledonische Erze (mit 8,9—17,3 Ni_2O_3, 41,0—46,0 SiO_2, 9,0—4,0 Mn_2O_3, 14,0—5,2 Fe_2O_3 etc.) werden mit Schwefelsäure angerührt und mit Wasser ausgekocht; die Lösung scheidet auf Zusatz von Ammonsulfat krystall. schwefels. Nickelammonium aus. Dies Sulfat wird erst in Oxalat, dann in Carbonat verwandelt und letzteres zu Metall reducirt. (D. P. 3505. v. 17. April 1878.) — W. Young, Clippens. *Zur Herstellung und Verwendung von Leuchtgas.* Verschiedene Vorschläge zur Beseitigung der pulsschlagähnlichen Bewegung der innerhalb der Retorte befindlichen Destillationsproducte, welche durch das blasenförmige Austreten der Gase aus der Hydraulik verursacht wird. (Pol. J **236.** 161. D. P. 5515. v. 20. Aug. 1878.) — Benrath und Franck, Gelbe Mühle. *Thierisch geleimtes Pauspapier.* Ziehen durch schwache Leimlösung und Trocknen an der Luft. (D. P. 5851 vom 26. Nov. 1878.) — Fred. Harry Most, Widnes. *Verschluss für Behälter, die kaustisches Natron* oder dergl. enthalten. (E. P. 5052 v. 10. Nov. 1878.) — Carl Löwig, Breslau, *Gewinnung des Zuckers aus Rüben, Rohrsaft, Melasse* etc. Versetzen mit Kalkmilch und colloidaler Thonerde, Erwärmen, Trennung vom Schlamme, Entfernung des Alkalis aus dem Safte durch Kieselflusssäure oder überbasisches Chloraluminium, Eindampfen etc. (D. P. 8033 v. 17. Dec. 1878.) — J. B. Hannay, Glasgow. Mittel gegen *Zerstörung von Schiffsböden* und anderen *unter Wasser befindlichen Gegenständen.* 60 Alkohol, 9 Schellack, 4 Harz, 3 Gallipot, 2 weiches Gallipot, 4 arsenigs. Kupfer, 3 arsenigsaures Quecksilber, 9 chroms. Quecksilber, 6 Farbstoff. (E. P. 5088 v. 12. Dec. 1878.) — J. P. Rickmann, Darstellung von *Ammoniak aus dem Stickstoffe der Luft.* (Abb. zu D. P. 8238 s. S. 240. Pol. J. **236.** 47.) — L. Herrmann, Ingenheim. *Brennen von Lampenschirmen aus Porcellan,* welche mit erhabenen Lichtbildern versehen sind. Es sind besondere Träger dafür construirt. (D. P. 6772 v. 29. Jan. 1879.) — A. Graf B. di Pistoja, Louise Steffen u. J. Drucker, Wien und Brünn. *Gewinnung von Zuckerkalk aus Melasse.* In der Kälte und in verdünnten Lösungen gebildeter Zuckerkalk, $C_{12}H_{22}O_{11},CaO$, setzt sich in der Wärme in Zucker und schwer löslichen Drittel-Zuckerkalk, $C_{12}H_{22}O_{11},3CaO$, um. Filtrirt man den Drittel-Zuckerkalk heiss ab, kühlt die Mutterlauge ab und ersetzt darin den hinweggenommenen Zucker und Kalk, so wird bei neuem Erhitzen wiederum Drittel-Zuckerkalk ausgefällt. Melasse (mit etwa 50 p. c. Zucker) mit dem 6fachen Gew. Wasser verdünnt, wird bei 0—15°C. unter Umrühren mit 28 Thln. Kalk auf 100 Thle. Zucker gemischt und auf 110° erhitzt. Nachdem der Zuckerkalk heiss abfiltrirt ist, wird die Mutterlauge auf unter 15°C. abgekühlt, durch Zusatz von Melasse und Kalk auf den Procentgehalt der Ansatzlauge an Zucker und Kalk gebracht und von neuem erhitzt. Es fällt dann sämmtlicher Zucker der substituirten Melasse als Drittel-Zuckerkalk aus, und die abgekühlten Mutterlaugen können für neue Substituirungen dienen. (Ber. Ch. G. **13.** 293. D. P. 8346 v. 26. Juni 1878.)

Inhalt: Behrend, P. M., Märcker u. A. Morgen, Zusammenhang des sp. Gew. mit dem Stärkemehl- u. Trockensubstanzgehalt der Kartoffeln 361. — Benrath u. Franck, Thierisch geleimtes Pauspapier 368. — Berthelot u. Vieille, Thermische Untersuchungen über das Knallquecksilber 353. — Brunck, H., u. C. Graebe, Einw. von Aetznatron auf Gusseisen 356. — Burg, v. d., Löslichkeit des Morphins im Chloroform 366. — Claus, Ad., und W. Halberstadt, m-p-Dinitrobenzoësäure durch Nitriren von p-Nitrobenzoësäure 358. — Coppola, M., Bestandtheile von Stereocaulum vesuvianum 362. — Debruwell, H. G., Erkenn. klein. Mengen Wasser in Alkohol 366. — Fischer, E., o-Hydrazinbenzoësäure 358. — Fischer, O., Condensationsproducte tertiärer aromatischer Basen 358. Funaro, A., Bildung der fetten Oele u. Reifung der Oliven 362. — Gintl, Wilh., Krystallisirtes Berliner Blau 357. — Groth, Krystallform eines Eisenhydroxydes 356. — Hager, H., Untersuchung des Wachses 367. — Hannay, J. B., Mittel gegen Zerstörung von Schiffsböden 368. — Hautefeuille, P., Eine neue Eigenschaft der Vanadate 358. — Heine, K., p-Sulfoisophtalsäure 358. — Herrmann, L., Brennen von Lampenschirmen aus Porcellan 368. Hjelt, E., Einw. von Ammoniak auf die Aethylester der Camphoronsäure 359; Caryophyllin 359. — Högyes, Fr., Zur Kenntniss der Häminkrystalle 365. — Janecek, G., Chem. Zusammensetz. der Futterrüben 364. — Kellner, O., Untersuchungen über die (angebliche) Bildung von Fett aus Eiweiss beim Reifen des Käses 361. — Kolbe, H., Zerstörende Wirkung der Holzsubstanz auf Salicylsäure 358. — Kolbe, H., u. E. v. Meyer, Abfertigung des Hrn. W. Hempel 358. — La Coste, W., u. A. Michaelis, Aromatische Arsenverbindungen 358. — Laroche, J. P., u. J. P. Prat; Herstellung von Nickel 368. — Letts, E. A., Einw. von Natrium auf Terpentinölhydrochlorat 359. — Lönnies, Herm., p-Sulfoisophtalsäure u. p-Oxyisophtalsäure 358. — Löwig, C., Gewinnung des Zuckers aus Rüben, Rohrsaft, Melasse etc. 368. — Lyttkens, E., Samenprüfung und Samencontrole in Schweden 363. — Macagno, H., Tanningehalt des Sumachlaubes 362. — Marignac, Erden der Samarskits 355. — Marpmann, Betriebsstörung einer Brauerei 360. — Merz, V., u. W. Weith, Vorlesungsversuche 354. — Meyer, V., u. H. Züblin, Zur Kenntn. der flücht. Chlormetalle 354. — Miller, W. v., Neue Farbstoffe 358. — Mills, E. J., Appar. für Vorlesungsvers. 354. — Moissan, H., Die Sulfide und Selenide des Chroms 356. — Moritz, J., Wirkungsw. d. Schwefels als Mittel geg. den Traubenpilz 363. — Most, F. H., Verschluss für Behälter, die kaust. Natron oder dgl. enthalten 368. — Müller, A., Nitrification 363. — Nietzki, R., Die durch Einwirk. von Naphtol auf Diazobenzol entsteh. Farbstoffe 358. — Nobbe, Fr., Natürl. Farbe der Cultursamen als Kritrrium ihres Gebrauchswerthes 363. — Pellet, H., Vork. von Ammoniak in den Pflanzen 361; Verhältn. der Mineralsubst. zu den Stickstoffverbb. in der Zuckerrübe 363. — Pistoja, A. Graf B. di, L. Steffen und J. Drucker, Gewinn. v. Zuckerkalk aus Melasse 368. — Pott, R., Untersuch. über d. Wachsthumverh. der Leguminosen 361. — Prunier, L., u. E. Varenne, Producte aus den Petroleumrückständen 359. — Raumer, E. v., u. Ch. Kellermann, Funct. des Kalkes im Leben der Pflanze 363. — Rickmann, J. P., Darst. v. Ammoniak aus d. Stickst. der Luft 368. — Rogalski, Analysen von Chlorophyll 361. — Sabatier, P., Thermochem. Unters. üb. die Erdsulfide 353. — Schiff, H., Digallussäure 358. — Schrader, E., Analysen einiger Biere 366. — Skraup, Zd. H., Synthese des Chinolins 359. — Varenne, L., Passivität des Eisens 356. — Wright, C. R. A., und A. R. Menke, Mangansuperoxyd 357. — Young, W., Herstell. und Verwend. v. Leuchtgas 368. — Ziegler, J., Einige Verbb. der Leukobase aus Cuminol 358.

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

№ 24. **Chemisches Central-Blatt.** 16. Juni 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

A. Ladenburg, Ueber die *Tropeïne*. Die physiologische Untersuchung hat ergeben, dass das *Salicyltropeïn* (S. 53) die Pupille nicht erweitert, wogegen das *Oxybenzoyltropeïn* und das *Oxytoluyltropeïn* eine mydriatische Wirkung besitzen. Die des ersteren bietet kein besonderes Interesse, sie ist gleich der des Atropins und Hyoscyamins, aber schwächer. Ganz verschieden aber ist die des *Oxytoluyltropeïns*, dem Vf. wegen seiner Homologie mit dem Atropin den Namen *Homatropin* gegeben hat. Man erhält es leicht (a. a. O.), wenn man eine Lösung äquivalenter Mengen Tropin und Mandelsäure in Salzsäure ein oder zwei Tage lang abdampft; die Ausbeute beträgt etwa 50 p. c. der theoretischen nach der Gleichung:

$$C_8H_{15}NO + C_8H_8O_3 + HCl = C_{16}H_{21}NO_3,HCl + H_2O.$$

Vf. hat das Bromhydrat, Chlorhydrat, Pikrat und Goldsalz dargestellt; die freie Base konnte nicht erhalten werden.

Die hervorragendste Eigenschaft des Homatropins ist die Einwirkung auf das Auge. Zwei oder drei Tropfen einer einprocentigen Lösung üben bereits nach einer Viertelstunde ihre grösste Wirkung auf die Pupille aus; diese nimmt nach einigen Stunden ab und ist nach 24 Stunden verschwunden. Kann schon eine so vorübergehende Wirkung bei ophthalmologischen Untersuchungen von Nutzen sein, so kommt noch dazu, dass das Homatropin im Vergleiche mit dem Atropin nur ein sehr schwaches Gift ist. Während 2 mg Atropin den Puls eines Hundes stark beschleunigen, haben 50 mg Homatropin fast gar keine Wirkung auf dasselbe Thier. (C. r. **90.** 921—24. [19.*] April.)

W. A. Shenstone, Ueber *Igasurin*. Dieses differirt nach den Angaben seines Entdeckers Desnoix vom Brucin durch seine Löslichkeit in Wasser und seine stärker giftigen Wirkungen; andererseits fand Jörgensen, dass eine käufliche Probe von Igasurin nur aus Brucin bestand. Diese Unsicherheit veranlasste den Vf., das Alkaloid aus demselben Materiale wie Desnoix darzustellen und zu untersuchen. Vier Gallonen wässerigen Decoctes von Nux vomica wurden mit Kalkmilch gekocht, filtrirt, das Filtrat neutralisirt, auf $^1/_2$ l eingedampft und das Product durch Ammoniak alkalisch gemacht und der sich ausscheidende Niederschlag abfiltrirt. Die Mutterlauge, welche noch viel Alkaloid enthielt, wurde mit Tannin gefällt und das Alkaloid aus dem Niederschlage durch Mischen und Pressen desselben mit Kalkhydrat und Erschöpfen mit heissem Alkohol gewonnen. Beide Producte wurden getrennt mit verdünntem Alkohol behandelt. In beiden Fällen wurde der grösste Theil gelöst, während ein kleiner Theil ungelöst blieb und nach dem Umkrystallisiren die Strychninreaction gab. Der lösliche Antheil zeigte die Reactionen des Brucins. Der Gehalt an Strychnin betrug in dem durch Ammoniak gefällten Producte mindestens 5 p. c., in dem anderen etwas weniger. Hieraus erklärt sich zur Genüge die stärkere Wirkung von Desnoix's Alkaloid, welches nichts anderes ist als mit Strychnin verunreinigtes Brucin. (J. Chem. Soc. **37.** 235—36. April.)

J. M. Stillmann, *Gummilack aus Arizona und Californien* von Larrea mexicana und Acacia greggii stammend, dem indischen Stocklack ähnlich und auch von ähnlicher Zusammensetzung. (Ber. Chem. Ges. **13**. 753—55. 12. April. [März.] University of California.)

J. M. Stillmann, Ueber das *ätherische Oel der Onodaphne californía* oder des „*California Bay-tree*". Daraus konnte Terpinol, $C_{20}H_{34}O$, und *Umbellol*, $C_8H_{12}O$ (von dem für den Baum jetzt angenommenen Namen Umbellaria californía) isolirt werden. (Ber. Chem. Ges. **13**. 629–31. 12. April. [26. Febr.] University of California.)

E. Jahns, Notiz über einige *Bestandtheile der Oele von Origanum vulgare und Thymus Serpyllum.* (Arch. Pharm. [3.] **16**. 277—80. 16. April. [Jan.] Göttingen.)

Icilio Guareschi, Ueber das *Podophyllin.* Das käufliche Podophyllin (aus Podophyllum peltatum) besteht aus $^2/_3$ in Aether löslichem Harze und $^1/_3$ in Aether unlöslicher Substanz. In letzterer ist ein Glykosid enthalten, welches mit Emulsion und auch mit verdünnter H_2SO_4 in Zucker und ein noch nicht näher charakterisirtes Product gespalten wird. In der Kalischmelze giebt das Podophyllin 1. eine durch Bleiacetat fällbare, Eisenchlorid bläuende Säure; 2. eine in Prismen krystallisirende Säure (Paraoxybenzoësäure?); 3. eine Substanz, welche in wässeriger Lösung die Reactionen des Brenzkatechins zeigt. (Gazz. chim. ital. **10**. 16—20. Siena.)

C. Liebermann und **Tauchert**, Zur *empirischen Formel des Catechins*, $C_{21}H_{20}O_9$, wasserhaltig $C_{21}H_{20}O_9 + 5H_2O$; Diacetylcatechin, $C_{21}H_{18}(C_2H_3O)_2O_9$; Dichloracetylcatechin. $C_{21}H_{16}Cl_2(C_2H_3O)_2O_9$; Bromacetylcatechin, $C_{21}H_{16}Br(C_2H_3O)_2O_9$. (Ber. Chem. Ges. **13**. 694—96. 12. April. [22.* März.] Berlin.)

F. Lossen, *Guanidin, ein Oxydationsproduct des Eiweisses. Beitrag zur Frage der Harnstoffbildung.* (Lieb. Ann. **201**. 369—376. 28. Febr. [Jan.] Halle.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Jacques Mayer, Ueber den *Einfluss vermehrter Wasserzufuhr auf den Stoffumsatz im Thierkörper.* In mehreren Versuchsreihen an einem grossen Hunde hat Vf. die Frage nach dem Einflusse der vermehrten Wasserzufuhr und der reichlicheren Wasserausfuhr auf die Stickstoffausscheidung und die Perspiratio insensibilis bei dem im Stickstoffgleichgewichte sich befindenden Organismus einer Prüfung unterzogen. Die Ergebnisse derselben sind folgende: 1. Gesteigerte Stickstoffausscheidung geht nicht nothwendig mit gesteigerter Wasserausscheidung einher. — 2. Wenn nichtsdestoweniger ein Zusammenhang zwischen vermehrter Wassereinfuhr beziehungsweise gesteigerter Wasserausfuhr einerseits und gesteigerter N-Ausfuhr andererseits an einzelnen Versuchstagen sich offenbart, so kann es sich nach den Versuchsergebnissen nicht darum handeln, dass mehr Eiweiss im Organismus der Zersetzung anheimfällt, sondern vielmehr darum, dass infolge der vermehrten Wasserzufuhr der Harnstoff und andere höher gegliederte stickstoffhaltige Körper aus den Geweben ausgelaugt und vorübergehend in vermehrter Menge ausgeschieden werden. — 3. Durch Vermehrung der Wassereinfuhr steigert sich die Harnausscheidung in etwas stärkerem Maasse, als das Mehr der Wassereinfuhr beträgt. — 4. Ein Zusammenhang zwischen veränderter Wasserzufuhr und Perspiratio insensibilis ist bei dem im Stickstoffgleichgewichte befindlichen Thiere nicht vorhanden. (Med. C.-Bl. **18**. 276. 10. April. Berlin, Leyden's Klinik.)

Anna Schabowna, Beitrag zur Kenntniss *der Harnstoffmengen, welche im Kindesalter unter normalen Verhältnissen und bei verschiedener Diät ausgeschieden werden.* Vf. hat bei 16 gesunden Kindern im Alter von 2—13 Jahren, die sorgfältig beobachtet wurden, die 24stündigen Harnstoffmengen (nach Hüfner mit Modification von Borodin) bestimmt. Bei ihren in zahlreichen Tabellen niedergelegten Untersuchungsreihen schenkte sie noch besondere Aufmerksamkeit dem Körpergewichte der Kinder, der Beschaffenheit der Nahrung, der Menge des in 24 Stunden getrunkenen Wassers, den 24stündigen Mengen des Urins, dem spec. Gew. desselben und der Quantität der festen Excremente. Von den von Verf. aus ihren Tabellen gezogenen Schlüssen können nur die wichtigsten hier angeführt werden. Die zum Gleichgewichte und zum Wachsthume nothwendige Nahrungsmenge und in gleicher Weise die Stickstoff- und Kohlenstoffmengen nehmen mit dem Alter allmälig ab. Die festen Ausleerungen nehmen beim Uebergange von stoffreicher Nahrung zu, bei stoffärmerer oder Milchdiät grösstentheils ab. Die Harnmengen nehmen mit dem Alter zu und zeigen daher Schwankungen, welche in gerader Abhängigkeit von der Menge des aufgenommenen Wassers stehen. Die Menge der Kothausleerung vergrössert sich nicht nur absolut parallel dem Alter der Kinder, sondern auch relativ, indem sie von der Einheit der Nahrungsmenge und der in ihr enthaltenen festen Bestandtheile abhängig ist, wobei sie ein regelmässiges Verhältniss zum Körpergewichte einhält. Die Harnmenge und das spec. Gewicht des Harnes nehmen mit dem Alter ziemlich rasch zu, dagegen verringert sich das Verhältniss derselben zur Gewichtseinheit des Körpers allmälig im Laufe des Alters. Die absolute Harnstoffmenge vergrössert sich parallel mit dem Alter fortschreitend; die relative dagegen im Vergleiche zur Gewichtseinheit des Körpers vergrössert sich bis zum 4. Jahre, dann aber wird sie stetig geringer. Bei Stoffwechselgleichgewicht oder Gewichtszunahme des Körpers geben absolute und relative Mengen grössere Zahlen als bei ungenügender Nahrung, welche sich durch Gewichtsabnahme kundgiebt. Die Menge

des getrunkenen Wassers hat bei sonst gleichen Bedingungen keinen merklichen Einfluss auf die Harnstoffausscheidung, dagegen übt die genügende oder ungenügende Zufuhr an Eiweissstoffen einen wesentlichen Einfluss in dieser Beziehung aus. (Jahrb. für Kinderheilk. 1879. 281; Med. C.-Bl. **18**. 330—31. 1. Mai.)

W. O. Leube, Ueber die *Ammoniakausscheidung im Harn von Kranken*. Mit Rücksicht auf die in neuerer Zeit nachgewiesene Entstehung von Harnstoff aus Ammoniak im Organismus angestellte Untersuchungen ergaben, dass die Ammoniak-Ausscheidung fast immer unabhängig von der Harnstoffausfuhr verläuft. Bei einer Urämie im Verlaufe von Schrumpfniere bot die Ammoniakausscheidung nichts auffallendes. Die höchste Ammoniakausscheidung zeigte eine an Diabetes mell. leidende Kranke, welche bei ausschliesslicher Fleischkost (bis 2,5 k täglich) über 2 g im Tage entleerte neben 118 und 150 Harnstoff und 107 und 63 Zucker. Demnächst fanden sich die grössten Mengen bei Pneumonikern. (Erlanger phys.-med. Sitzungsb. 1879. Juli; Med. C.-Bl. **18**. 239.)

Th. Weyl und **B. v. Anrep**, Ueber die *Ausscheidung von Hippursäure und Benzoësäure während des Fiebers*. (Med. C.-Bl. **18**. 195—96. 13. März. [27. Febr.] Erlangen.)

L. Lewin, Einfluss des *Glycerins auf die Eiweissverdauung*. Durch Glycerin wird kein Eiweiss gespart. (Ztschr. f. Biol. **15**. 243; Med. C.-Bl. **18**. 198. 13. März.)

N. Tschirwinsky, Einfluss des *Glycerins auf die Zersetzung des Eiweiss*. Die Eiweissverdauung wurde durch Beigabe von Glycerin zum Futter (Hund) nicht beeinflusst. [Vergl. Munk S. 151.] (Ztschr. f. Biol. **15**. 252; Med. C.-Bl. **18**. 198. 13. März.)

A. Auerbach, Zur *Kenntniss der Oxydationsprocesse im Thierkörper*. Die Annahme, dass die Alkalien die Oxydation im Körper befördern, ist noch sehr mangelhaft begründet, namentlich seit Buchheim und Piotrowski nachgewiesen haben, dass zwischen dem Verhalten der Alkalisalze der sogen. Pflanzensäuren und der Säuren selbst kein wesentlicher Unterschied besteht. Verf. hat auf Veranlassung von E. Salkowski zu seinen Versuchen hierüber das Phenol gewählt, von dem Tauber und Schaffer nachgewiesen haben, dass nach dem Eingeben desselben nur ein Theil aus dem Harne durch Destilliren mit Säure wiederzugewinnen ist, während ein anderer beträchtlicher Antheil verschwindet, wahrscheinlich oxydirt wird. Bei der ersten Versuchsreihe erhielt ein Hund, der täglich mit 450 g Fleisch und 50 g Speck gefüttert wurde, nachdem festgestellt war, dass auch bei ihm nur ein Theil des eingegebenen Phenols wieder erscheint, an 4 Tagen im Ganzen 2,25 Phenol und schied davon 55,5 p. c. wieder aus. An den 6 folgenden Tagen erhielt er im Ganzen 3,61 g Phenol und hierzu pro Tag 6,5—10 g kohlensaures Natron; jetzt wurden 70,44 p. c. wieder ausgeschieden. Die vermehrte Alkalescenz des Blutes hat also den umgekehrten Effect gehabt als erwartet wurde, die Menge des unveränderten Phenols hat nicht ab-, sondern zugenommen.

Ein ähnliches Resultat hatte eine zweite, 10 Phenolfütterungstage umfassende Versuchsreihe, sowie eine dritte Versuchsreihe, in welcher an jedem Versuchstage 0,651 g Phenol gegeben wurde, ausserdem aber an 5 Tagen noch 1,5—2 g Salzsäure, an den anderen 4 Tagen 10—12 g doppeltkohlensaures Natron. — Es war nun daran zu denken, dass beim Phenol noch irgend welche anderen Bedingungen bestehen, welche die Alkaliwirkung vermitteln; als eine solche könnte die Bildung der Phenolätherschwefelsäure angesehen werden. Es wäre denkbar gewesen, dass diese Säure, einmal gebildet, nicht mehr angegriffen wird. Diese Voraussetzung bestätigte sich aber für den Hund nicht; vielmehr erschien nur ein Theil des eingegebenen Kalisalzes wieder, nämlich an 2 Tagen 34—36 p. c., an einem dritten allerdings 60 p. c. Dieses Verhalten hängt nicht davon ab, dass das gefütterte phenolätherschwefelsaure Kali im Magen durch die Salzsäure zersetzt wird, denn in einem Versuche ausserhalb des Körpers wirkte Verdauungssalzsäure kaum merklich zersetzend ein; dieses zeigt ausserdem ein Versuch, bei dem das Salz subcutan beigebracht wurde; auch dann erschienen nur 30,88 p. c. wieder.

Angesichts dieser Ergebnisse, welche mit der Lehre von der oxydationsbefördernden Wirkung der Alkalien im Widerspruche stehen, musste die Frage wieder aufgenommen werden, ob das verschwundene Phenol überhaupt oxydirt wird. Die früher von E. Salk. ausgesprochene Vermuthung, das Phenol möchte zu Oxalsäure oxydirt werden, konnte Vf. ebenso wenig, wie Schaffer, bestätigen: die Menge der Oxalsäure im Harne nahm nicht zu und auch im Blute von mit Phenol vergifteten Hunden liess sich Oxalsäure nicht nachweisen. Die weiteren Nachforschungen nach etwaigen Oxydationsproducten wurden aufgegeben, da Baumann und Preusse inzwischen gefunden hatten, dass ein ansehnlicher Antheil des Phenols zu Hydrochinon oxydirt werde. (Virch. Arch. **75**. 226; durch Med. C.-Bl. **18**. 215—16. 20. März.)

E. Salkowski, Ueber die *Wirkung der unorganischen Säuren und der Fleischnahrung*. Verf. weist darauf hin, dass der Grund, warum Fleisch eine „saure" Nahrung darstellt, nicht in der Zusammensetzung der Fleischasche zu suchen, die Hallervorden als wesentlich betheiligt ansieht, sondern in der Bildung von Schwefelsäure aus dem Schwefel des Eiweiss. H. rechnet nämlich, die Aschenanalyse von Weber zu Grunde legend, 3 Aeq. Base zur Sättigung der Phosphorsäure, und gelangt so zu 10,048 g ungebundener Phosphor-

säure in 100 g Asche. Nun reagiren aber schon die Salze mit 2 Aeq. Base alkalisch. Rechnet man in der angeführten Analyse Kali u. Natron als K_2HPO_4 und Na_2HPO_4, so sättigen die Basen die Phosphorsäure fast vollständig. In der That reagirt nun auch die Asche des Fleisches gar nicht sauer, sondern alkalisch. Trotzdem entfaltet bei denjenigen Thieren, bei denen Säuren deletäre Wirkungen ausüben (bei Pflanzenfressern) diese Wirkungen auch das Fleisch, wie Vf. gefunden hat, während Fleischfresser die Säure hauptsächlich vermöge ihres von Walter und Schmiedeberg entdeckten Regulationsverfahrens der Ammoniakabgabe unschädlich machen. — Im Anschlusse daran erörtert Vf. die Hülfsmittel, welche überhaupt dem Organismus zur Neutralisirung der Säure zu Gebote stehen. Beim Fleischfresser sind es: 1. die Bildung saurer phosphorsaurer Salze aus den eingeführten, zum grossen Theile alkalisch reagirenden phosphorsauren Salzen des Fleisches; 2. die Abgabe von NH_3 (Schmiedeb. und Walter); 3. die Ausscheidung an Kreatinin. Bei Pflanzenfressern fällt der Factor der NH_3-Abgabe fort. Für den menschlichen Organismus liegen noch keine ausreichenden Erfahrungen vor. (Med. C.-Bl. **18.** 250. 3. April.)

R. H. Chittenden, Ueber die *Entstehung von Hypoxanthin aus Eiweissstoffen.* Die Beobachtungen G. Salomon's bestätigend, fand Ch., dass sich bei Einwirkung von Säuren auf Fibrin ziemlich viel Xanthinkörper bilden, am meisten durch verdünnte Schwefelsäure, weniger durch Salpetersäure und Salzsäure. Fibrin lieferte auch bei 12 stündigem Kochen mit Wasser Hypoxanthin, wiewohl nur wenig durch Magenverdauung. Es erwies sich dabei erforderlich, den durch Selbstverdauung von Magenschleimhaut erhaltenen künstlichen Magensaft durch Dialyse von Hypoxanthin zu befreien. Dasselbe ergab sich auch für die Trypsinverdauung. Das Hypoxanthin bildet sich nicht erst aus den Peptonen. Diese lieferten vielmehr bei Trypsinverdauung nur Spuren von Xanthin. Etwas anders verhielt sich Hühner-Eiweiss. Spuren von Xanthinkörpern fanden sich nach dem Coaguliren von 24 Hühnereier-Albumin in den Filtraten, dagegen bildete das coagulirte Eiweiss weder bei 12 stünd. Kochen mit Wasser, noch beim Digeriren mit Salzsäure von 0,2 p. c., Xanthinkörper; nur bei Trypsinverdauung wurden kleine Mengen davon erhalten. (Unters. d. phys. Inst. zu Heidelberg **2.** 424; Med. C.-B. **18.** 307. 24. April.)

J. Munk, Die *Resorption der Fettsäuren, ihre Schicksale und ihre Verwerthung im Organismus.* Verf. hat Versuche an Hunden ausgeführt zur Entscheidung der Frage, in wieweit Fettsäuren im Stande sind, das Fett zu ersetzen. Diese ergaben, dass dies in vollständiger Weise und zwar auf die Dauer geschehen kann. Körpergewicht und Stickstoffausscheidung blieben sich bei einem im Stickstoffgleichgewichte befindlichen Hunde 3 Wochen lang gleich, während man statt der vorher gefütterten Tagesration an Fett die äquivalente Menge Fettsäuren gab. Die Untersuchung ergab ferner, dass die freien Fettsäuren als solche emulgirt und resorbirt, und auf dem Wege vom Darme zum Ductus thoracicus in Fett umgewandelt werden. (Du Bois-Raymond's Arch. 1879; Med. C.-Bl. **18.** 280. 10. April.)

L. Brieger, Zur Kenntniss des *physiologischen Verhaltens des Brenzkatechins, Hydrochinons und Resorcins und ihre Entstehung im Thierkörper.* Alle 3 Substanzen wirkten auf Frösche, die in die wässerigen Lösungen gesetzt wurden, giftig, jedoch in sehr verschiedenem Grade, am stärksten das Brenzkatechin, am schwächsten das Resorcin. 0,005 g Brenzkatechin tödtete einen Frosch, der in der Lösung verweilte, in 10 Stunden. Die Erscheinungen sind dieselben wie bei der Phenolvergiftung. Im Aufenthaltswasser war gebundene Schwefelsäure nachweisbar. — Aehnlich sind die Unterschiede bei den Warmblütern: Brenzkatechin ist etwa ebenso giftig wie Phenol; am schwächsten wirkt Resorcin. — Brenzkatechin und Hydrochinon verhindern in einprocentiger Lösung die Eiweissfäulniss, Resorcin nicht. Auf die Alkoholgährung wirken alle drei hemmend. In 40 l Harn von äusserlich mit Phenol behandelten Kranken konnte Vf. sowohl Hydrochinon nachweisen, das Baumann und Preusse schon gefunden, als auch Brenzkatechin, dagegen kein Resorcin. Schliesslich theilt Vf. noch mit, dass sich Einspritzungen von Hydrochinon bei Gonorrhoe sehr wirksam erwiesen haben. (Du Bois-Reymond's Archiv 1879. Suppl. 61; Med. C.-Bl. **35.** 303.)

C. Weigelt, Ueber die *Schädlichkeit der Fabrikabflüsse, insbesondere der Bleichereien,* für Fische. (Landw. V.-Stat. **24.** 424—27.)

O. Hesse, Zur *Kenntniss der Pereirorinde.* Sie stammt entweder von Geissospermum Vellosii (nach Peckolt) oder von G. laeve (nach Baillon) ab. Die daraus dargestellte Substanz heisst *Pereirin*, sie ist extractähnlich und wird in Brasilien gegen das Fieber angewendet. Vf. hat daraus isolirt: *Geissospermin*, $C_{19}H_{24}N_2O_2$, und *Pereirin*, $C_{19}H_{24}N_2O$. Von beiden wurden verschiedene Salze dargestellt. (Lieb. Ann. **202.** 141—49. 27. März [8. Februar.])

O. Hesse, Ueber *Carobablätter.* Diese stammen von Cybistas antisyphilitica (Martius), syn. Jacaranda procera (Sprengel); Decocte daraus werden in Brasilien gegen Syphilis benutzt. Sie sind alkaloidfrei und enthalten ausser einer geringen Menge Harz, welches ihren aromatischen Geruch zu bedingen scheint, nichts, was in pharmakognostischer Hinsicht erwähnenswerth wäre. (Lieb. Ann. **202.** 150—51. 27. März.)

H. Tausch, Ueber *Morphinum hydrochloricum*, Der Verf. fand Folgendes: Das käufliche salzsaure Morphin ist mit seltenen Ausnahmen kein chemisch reines Präparat, sondern enthält wechselnde Mengen von harzigen Substanzen. Das salzsaure Morphin verliert bei anhaltendem Trocknen bis zu 100° nicht blos mechanisch anhaftende Salzsäure, sondern auch sein gesammtes Krystallwasser, und es muss deshalb genau bestimmt werden, dass entweder an der Luft getrocknetes, somit Krystallwasser enthaltendes, oder bei 100° getrocknetes, also krystallwasserfreies Salz verwendet werde, denn letzteres enthält beiläufig um 15 p. c. mehr Alkaloid als das erstere. Unreines käufliches salzsaures Morphin kann mit ziemlicher Sicherheit an seinem Verhalten beim Erhitzen auf 130° erkannt werden, indem es dabei eine Braun- bis Schwarzfärbung erfährt, während ein ganz reines Präparat bei dieser Temperatur eine Veränderung nicht erleidet. In allen Fällen, wo Morphin als solches Verwendung findet, ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass das eine Molekül Krystallwasser, mit dem dieser Körper aus Lösungen sich ausscheidet, durch Trocknen bei 100° entfernt werden kann. (Z. d. österr. Apoth.-Ver. 1880. Nr. 5 u. 6; Arch. d. Pharm. [3.] **16**. 287—88. 16. April.)

E. Saalfeld, Ueber *Palembangbenzoë*. Diese seit einiger Zeit im Handel vorkommende billige Benzoë stammt aus Sumatra, ist völlig frei von Zimmtsäure, enthält etwa 10 p. c. Benzoësäure und eignet sich zur Darstellung der letzteren sehr gut, ist aber zur Darstellung der Tinktur nicht zu gebrauchen, da diese nur schwach riecht und mit Wasser keine Milch, sondern einen flockigen Niederschlag giebt. Das käufliche Acidum benzoic. e resin subl. aus englischen Fabriken scheint aus Palembang bereitet zu sein. (Arch. Pharm. [3.] **16**. 280. Hannover.)

7. Analytische Chemie.

Warington, Ueber die *Bestimmung der Salpetersäure als Stickoxyd mittels Eisenchlorür*, Nach dieser Methode wird die Substanz in einem Kolben mit Wasser so lange gekocht, bis alle Luft verdrängt ist, dann mit einer conc. Lösung von Eisenchlorür und Salzsäure versetzt und nochmals 10 Min. lang gekocht. Das entwickelte Stickoxyd wird über Quecksilber aufgefangen, zu Salpetersäure oxydirt und titrirt. Vf. benutzte Kohlensäure zur Verdrängung der Luft und erhielt 95 p. c. von der angewendeten Salpetersäure. Wenn Rohrzucker, Gelatine etc. zugegen sind, fallen die Resultate stets zu niedrig aus, doch werden diese befriedigend, wenn man die Quantität des Eisenchlorürs vermehrt. Eine andere Modification besteht darin, das Gas über Natronlauge aufzufangen. Sind die Mengen der Salpetersäure nur gering, von 5 bis $^1/_3$ mg N, so scheint es dem Vf. am besten, das Stickoxyd auf gasvolumetrischem Wege zu bestimmen. Ferner wurde die Anwendung eines Chlorcalciumbades zur Erhitzung des Nitrates versucht und als beste Temperatur 130—140° gefunden. Uebrigens wurde beobachtet, dass sich während des Kochens beständig Gasblasen aus der Flüssigkeit entwickelten, herrührend von mit der Salzsäure eingeführter Luft. Bei kleineren Mengen N (5 und 4 mg) wurden 99 p. c. gefunden, welche indess nur aus 95 bis 87 p. c. N bestanden. Wenn Zucker zugegen ist, destillirt eine reichliche Menge einer braunen Flüssigkeit über, und bei näherer Untersuchung ergab sich, dass wenn man diese und das Gas über kaustischem Natron auffängt ein sehr bedeutender Stickstoffverlust stattfindet, indem bis 42 Stickoxyd absorbirt werden können. Vf. hält daher die Auffangung des Gases über Aetznatron für fehlerhaft. Der Fehler wird um so grösser, je länger man das Gas über der Lauge stehen lässt.

Vf. beschreibt sodann einen Apparat, den er nach seinen Versuchen für sehr geeignet hält. Derselbe besteht aus einem doppelt tubulirten Glasballon: aus dem einen Tubulus geht die Gasentwickelungsröhre ab, durch den anderen führt ein Rohr zur Einleitung von Kohlensäure und ein langes Trichterrohr zur Nachfüllung von Eisenchlorür und Salzsäure. Zuerst wird die Luft ausgetrieben, indem man 30 Min. lang CO_2 durchleitet, dann läst man HCl und $FeCl_2$ zufliessen, kocht und trocknet zuletzt im $CaCl_2$-Bade bei 130—140° ein, schliesslich treibt man alles Gas durch CO_2 aus und analysirt es. (Chem. News. **41**. 192. 23. [15.*] April. London. Chem. Soc.)

Ludwig Medicus, *Dauer der Nachweisbarkeit des Phosphors bei Vergiftungen*. Vf. konnte noch am 23. Tage nach der Vergiftung in der nicht verscharrten Leiche eines Huhnes in dem Mitscherlich'schen Apparate eine halbe Stunde lang die Phosphorescenz deutlich wahrnehmen. (Z. f. anal. Chem. **19**. 164—65. Anfang April.)

W. A. Ross, *Löthrohrprobe auf Phosphor*. (Chem. News. **41**. 187. 23. April.)

Brunner, *Bestimmung der assimilirbaren Phosphorsäure* nach Petermann. (Z. f. anal. Chem. **19**. 141. C.-Bl. 1880. 45.)

H. Hager, Ueber den *Nachweis des Arsens in metallfreien Flüssigkeiten*. Die Möglichkeit der Vereinfachung der Methoden des Arsennachweises ist wohl zuzulassen, doch ist nicht jede neue Methode ohne weiteres als bessere und schärfere aufzunehmen. Zu dieser Wahrnehmung kam Vf., als er eine vom Drogisten bezogene Salzsäure (A.) auf ihre Reinheit prüfte und diese Säure mit dem alten Reste (B) aus einer früheren Sendung und

mit einer aus einer Apotheke bezogenen Salzsäure (C) nach dieser Seite verglich. Alle drei Säuren waren nicht total arsenfrei, obgleich die Bettendorf'sche Methode bei B und C kein Arsen anzeigte und bei A einigermassen fragliches Resultat gab. Die vom Vf früher angegebene Methode der Arsenwasserstoffentwickelung unter Berührung dieses Gases mit Papier, welches mit Silbernitrat benetzt ist, zeigte in jedem Falle die Verunreinigung an, doch ist diese Methode eben nur dann brauchbar, wenn ein total reines Zink zu Gebote steht. Gleichzeitig machte Vf. den Versuch mit der Stanniolprobe, welche in dem Bericht der Pharmakopöe-Commission des deutschen Apotheker-Vereines von Chr. Brunnengräber (1879) empfohlen ist. Daselbst ist gesagt, man solle 5 ccm der Salzsäure mit 15 bis 20 Tropfen reiner Schwefelsäure versetzen und in das Gemisch 2—3 kleine Streifen Stanniol werfen. Bei vorsichtigem Erwärmen trete eine lebhafte Gasentwickelung ein und bei Gegenwart der geringsten Spur von Arsen färbe sich die Flüssigkeit braun. Diese Probe ist im Grunde nur eine Modification der Bettendorf'schen Methode mit Stannochlorid, diese ist aber schärfer und dauernder, denn die Stanniolprobe lässt bei Arsenspuren eine Bräunung entstehen, welche aber in einigen Minuten wieder verschwindet, während in der Stannochloridprobe die Färbung der Flüssigkeit dauernder ist. Dann lässt die Bettendorf'sche das Arsen noch bei 50,000 facher Verdünnung erkennen, die Stanniolprobe lässt aber schon bei 30,000 facher Verdünnung zweifelhaft.

Nun modificirte Vf. die Stanniolprobe dahin, dass er auf starkes Stanniol, wie es zu Flaschentecturen gebraucht wird, Salzsäure mit verschiedenem Arsengehalte in kleinen Tropfen setzte und beiseite stellte, so wie auch einer Wärme von 50—90 °C. aussetzte. Die Salzsäure war mit der 5—10 fachen Menge Wasser verdünnt. Concentrirte oder mit gleichviel Wasser verdünnte Salzsäure mit $^1/_{5000}$ bis $^1/_{10000}$ Arsen färbt sich auf dem Stanniol alsbald braun. Bei einer Verdünnung mit 8—10 facher Menge Wasser tritt diese Braunfärbung weit langsamer ein. Eine $^1/_{20000}$ Arsen enthaltende, stark verdünnte Salzsäure (eine $^1/_{1000}$ Arsen enthaltende Säure mit einer 19 fachen Menge Wasser verdünnt) in kleinen Tröpfchen aufgesetzt und das Stanniolblech an eine lauwarme Stelle gelegt, ergab Flecke, welche mit allen Stahlfarben tingirt waren.

So weit war diese Reaction eine nicht nur schöne, auch eine sichere, jedoch bei 30,000 facher Verdünnung des Arsens liess sie im Vergleich mit arsenfreier Salzsäure zweifelhaft. Je kleiner der Tropfen, je klarer und sichtlicher die Flecken des Arsens. Will man auf Weissbleich den Versuch anstellen, so ist eine Verdünnung der Salzsäure mit einer 10 fachen Menge Wasser zweckmässig und auch nothwendig. Den eingetrockneten Tropfen spült man mit Wasser ab. Bei einer Verdünnung über $^1/_{50000}$ Arsen hinterbleibt ein etwas grauer oder matter Fleck. Einen solchen hinterlässt auch eine arsenfreie Salzsäure. So schön diese Prüfungen auf Arsen mittels Stannochlorid und starkem Stanniol sind, so wenig genügen sie den pharmaceutischen Zwecken, denn ihr Effect ist zu sehr begrenzt, wo es sich um ein absolutes Freisein von Arsen handelt. Die Tropfprobe mit starkem Stanniol ist für angehende Pharmaceuten ein hübsches und lehrreiches Experiment, und nur als solches ist es zu empfehlen. (Pharm. C.-H. **21.** 101—2. 25. März.)

T. D. Boeke, *Nachweisung und Bestimmung des Arsens.* Vf. theilt seine Erfahrungen mit, die er bei der Anwendung der Marsh'schen Methode und bei der Bestimmung des Arsens in organischen Substanzen gemacht hat. (Chem. News. **41.** 177—78. 16. April. Alkmaar, Holl.)

Thomas M. Brown, Ueber die *Bestimmung des Siliciums im Eisen und Stahl.* Ein Gramm Roheisen oder Stahl wird in einer Platin- oder Porcellanschale mit 25 ccm Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht übergossen; nach Beendigung der Action werden 25 bis 30 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 Thl. Schwefelsäure und 3 Thle. Wasser) dazugegeben und die Lösung dann in einem Wasser- oder Sandbade so lange erhitzt, bis alle oder fast alle Salpetersäure vertrieben ist. Nachdem die freie Schwefelsäure genügend abgekühlt ist, wird sorgfältig Wasser beigemengt und der Inhalt der Schale erwärmt, bis die Eisenvitriolkrystalle vollkommen gelöst sind. Die Flüssigkeit wird dann so heiss als möglich filtrirt, der Rückstand zuerst mit heissem Wasser, dann mit 25 bis 30 ccm Salzsäure von 1,2 spec. Gew. und schliesslich wieder mit heissem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen und Glühen zeigt sich die Kieselsäure schneeweiss und körnig. (Verh. d. amer. Bergingenieure. **7**; Oest. Z. **28.** 274. 22. Mai.)

H. Carrington Bolton, *Einwirkung organischer Säuren auf Mineralien.* Vf. empfiehlt Weinsäure, Citronensäure, Nitrocitronensäure, Oxalsäure, Aepfelsäure u. a. für sich oder gemischt mit Natriumnitrat, Kaliumjodid und Ammoniumfluorid zur Aufschliessung verschiedener Mineralien und macht nähere Angaben über das Verhalten derselben bei der Einwirkung der genannten Säuren und anderer Reagentien. (Ber. Chem. Ges. **13.** 726—34. 12. April. [März.] Hartford. Conn. Trinity Coll.)

Ludwig Schucht, Zur *Elektrolyse.* Zweck der vorliegenden Arbeit ist, das Verhalten einiger selteneren Metalle zum elektrischen Strome bekannt zu machen. Vf. bespricht die elektrolytische Bestimmung von Uran, Thallium, Indium, Vanadin, Palladium, Molybdän, Selen, Tellur. Er benutzt zur qualitativen Analyse ein etwa 10—12 cm hohes und bis

1,5 cm weites starkes Reagensglas, dem ein zweckmässig mit Paraffin überzogener Korkstopfen eingepasst ist. Bis zum Boden reichen 2 anderthalb Millimeter dicke Platindrähte, die über dem Stopfen durch kleine Klemmschrauben mit den Drähten der Batterie verbunden sind. Man spannt dieses Zersetzungsröhrchen zum Halt in Holzklemmen ein oder steckt es durch einen Kork in einen feststehenden, etwa 10 cm hohen Glascylinder. Nachdem der Strom 10—15 Minuten durch die zu analysirende Lösung hindurchgegangen, zieht man, ohne den Strom zu unterbrechen, den Stopfen mit den Drähten heraus und prüft das gefällte Metall auf Farbe, Glanz, Löslichkeit in Säuren etc., wodurch leicht ein Metall erkannt wird. Auch achte man auf die Art der Zersetzung, schwache oder starke Gasentwickelung. Man fällt die Lösung vollständig aus, macht alkalisch und elektrolysirt weiter, nachdem die Drähte wieder gereinigt; man kommt so seinem Ziele immer näher, da man die Metalle in immer engere Grenzen bringt. Kupfer ist erkenntlich an der Farbe, Quecksilber an den fallenden Kügelchen, Nickel und Kobalt am Glanz und an der Schwerlöslichkeit in Säuren, Zink und Cadmium an Farbe und Löslichkeit in Kalilauge. Die Bildung der Superoxyde ist charakteristisch für Blei, Silber, Wismuth, Thallium, Mangan; Wismuthsäure bildet sich allmälig, während die Superoxyde von Blei, Silber und Thallium gleich im Anfange der Fällung sich abscheiden; Silbersuperoxyd löst sich unter Stickstoffentwickelung in Ammoniak etc. Da nur wenig Substanz auf diese Weise zur Prüfung nöthig, so ist die Bestimmung leicht und in kurzer Zeit ausgeführt; die kleinsten Mengen Metall, die oft durch Reagentien nicht oder doch schwer und undeutlich nachweisbar, werden durch den Strom gefällt.

Die Zersetzung der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden geschieht am zweckmässigsten im U förmigen Rohre. Die Hydroxyde der letzteren scheiden sich am negativen Drahte in voluminöser Form ab, Calcium- und Magnesiumhydroxyd in weissen, den Draht überziehenden Krusten. Die Hydroxyde von Barium und Strontium, sowie die der Alkalien lösen sich am negativen Drahte. Man zeigt durch einen Indicator die alkalische Reaction. (B.-H.-Z. **39**. 121—24. 9. April. Emmerthal a/Weser.)

A. v. Hasselt, Ueber *directe Bestimmung des Sodagehaltes in Pottasche*. Beruht auf der ungleichen Löslichkeit von KCl und NaCl in conc. Salzsäure. (Z. f. anal. Chem. **19**. 156—59. Anfang April. [Nov. 1879.] Assen.)

Fr. Muck, Ueber *Beseitigung grosser Mengen von Chlornatrium und Chlorkalium bei Mineralanalysen*, behufs *Bestimmung der Magnesia*. Man benutzt hierzu die Schwerlöslichkeit jener in starker Salzsäure. Die Flüssigkeit wird nahe zur Trockne gedampft und mit conc. Salzsäure versetzt, decantirt und der Rückstand auf einem durch Glasstücke und Baumwolle hergestellten Filter mit HCl ausgewaschen. (Z. f. anal. Chem. **19**. 140. Anf. April [Nov. 1879.] Bochum.)

Hans Freiherr v. Jüptner, Die Trennung *des Goldes mittels Cadmium*. Vf. bestätigt die Genauigkeit der von Balling (S. 41) empfohlenen Modification seiner Goldscheidungsmethode, s. dagegen die folg. Notiz. (Oest. Z. **28**. 182—83. 3. April. [5. März.] Wien.)

Fr. Kraus, *Bestimmung von Gold und Silber in Legirungen nach vorhergegangener Quartation mit Cadmium*. Die von Balling (S. 41) vorgeschlagene Modification der Jüpter'schen Methode (**78**. 695) gab dem Vf. bei einer Vergleichung mit der üblichen Capellenprobe fast durchweg zu hohe Resultate (bis 5,8 p. m.). Es zeigte sich, dass beim Auskochen mit Salpetersäure immer einzelne Metallkörnchen ganz blieben, und beim nachherigen Glühen rothe Dämpfe von Untersalpetersäure entweichen. Vf. kochte deshalb die Proben zuletzt nochmals 5 Minuten lang mit Wasser auf und erhielt nun gut übereinstimmende Zahlen. Auf Grund dieser Beobachtung empfiehlt er folgende Ausführung der Methode:

Von der zu untersuchenden Legirung wird, wie bei den Capellenproben, 2 Mal je 0,25 g eingewogen und mit dem Cadmium in ein kleines Porcellangefäss gegeben. Darauf wird in einem Porcellantiegelchen ein Stückchen Cyankalium über der Gas- oder Spiritusflamme zum Schmelzen gebracht und das Metall hineingestürzt. Das Zusammenschmelzen geht sehr leicht von statten und ist in wenigen Minuten beendet, Wechselt man mit 2 oder 3 Porcellantiegeln ab und stellt daneben eine Schale mit heissem Wasser auf, worin man die Cyankaliummasse nach einigem Abkühlen des Tiegelchens auflöst, so kann man in einer Stunde wohl 20 bis 30 Schmelzungen vornehmen. Die beiden Metallkörner wirft man nun zusammen in ein langhalsiges Lösungskölbchen, in welchem sich Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. befindet, legt ein Stückchen Holzkohle (Erbsenkohle) zur Vermeidung des Stossens ein und erhitzt langsam. Wenn die Säure beim Kochen stösst, zerreissen die Körner sofort. Die erste Auflösung dauert, je nach dem Goldgehalte, ziemlich lange; z. B. bei Feingold etwa 1 Stunde. Man giesst nun die Lösung ab, kocht noch ein Mal 10 Minuten lang mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gew., giesst wieder ab, spült mit heissem Wasser aus, kocht 5 Minuten lang mit Wasser, giesst ab, stürzt dann das mit Wasser gefüllte Kölbchen in einen porösen Thontiegel um, trocknet, glüht stark und verfährt dabei überhaupt ganz so, wie bei Ausführung der Capellenproben. Man kann dann in den meisten Fällen die beiden Körner getrennt auswiegen.

Das Silber wird in der Lösung nach der Volhard'schen Methode durch Titriren mit Rhodanammonium bestimmt. (Pol. J. **236**. 323—26. Mitte Mai. Darmstadt.)

Friedr. Lux, *Maassanalytische Bestimmung der Bleimennige.* Diese beruht auf der Reaction des Bleisuperoxydes

$$PbO_2 + C_2H_2O_4 + PbO + 2CO_2 + H_2O.$$

Das durch überschüssige Oxalsäure gebildete Bleioxalat wird durch Salpetersäure leicht gelöst. — 2,07 g der zu untersuchenden Mennige werden in einer ca. 300 ccm fassenden Porcellanschale mit einer nicht zu geringen Menge (20—30 ccm) verdünnter Salpetersäure übergossen und unter Umrühren gelinde erwärmt; nach einigen Minuten ist die Mennige in sich lösendes Bleioxyd und ungelöstes Bleisuperoxyd zerlegt. Man setzt nun 50 ccm einer $^1/_5$ Normaloxalsäurelösung (12,6 g $C_2H_2O_4$ + $2H_2O$ im Liter) zu und erhitzt zum Sieden. Das Bleisuperoxyd wird sofort zerlegt und gelöst, und man erkennt jetzt schon an der Beschaffenheit der Flüssigkeit in gewissem Grade die Qualität der Mennige. Schwerspath, schwefelsaures Bleioxyd, Thon, Sand, Eisenoxyd und grössere Mengen Gyps werden sich durch Trübung, resp. Absatz zu erkennen geben, während reine Mennige eine völlig farblose klare Lösung giebt. Man erhält die Flüssigkeit im Sieden und bestimmt, unbekümmert darum, ob dieselbe klar oder getrübt ist, mit $^1/_5$ Normalchamäleonlösung, welche genau auf die Oxalsäurelösung eingestellt ist, die überschüssige Oxalsäure. Die Anzahl gebrauchter Cubikcentimeter Chamäleonlösung werden von 50 abgezogen, die Differenz ergiebt in Procenten das als Superoxyd vorhandene Blei. — Es ist hierbei zu bemerken, dass die Zersetzung der Oxalsäure durch Chamäleon in rein salpetersaurer Lösung und bei Gegenwart von Blei etwas langsamer von Statten geht, wie in mit Schwefelsäure versetzter Lösung; so bleibt die durch die ersten paar Tropfen Chamäleon bewirkte Rothfärbung selbst in der Siedehitze längere Zeit bestehen, verschwindet dann bei weiterem Zusatze rasch, um gegen Ende der Operation wieder langsamer zu vergehen. Vf. erhielt indessen auf folgende Weise immer übereinstimmende Resultate: Man setzt, da höchstens 30,21 p. c. Blei als Superoxyd vorhanden sein können, demnach mindestens 19,79 ccm Oxalsäurelösung unzersetzt geblieben sind, sofort 5—10 ccm Chamäleonlösung zu; die Entfärbung tritt dann sofort ein, ebenso bei weiterem Zusatze von Chamäleon, bis sie gegen Ende langsamer verläuft. Man betrachtet die Titration als beendet, wenn die durch 2 Tropfen Chamäleon bewirkte Rosafärbung innnerhalb einer halben Minute nicht völlig verschwunden ist. — Nachdem die Flüssigkeit durch einige Minuten langes Kochen oder durch einen Tropfen Oxalsäurelösung entfärbt ist, wird dieselbe mit Ammoniak bis fast zur Neutralisation, dann mit essigsaurem Ammon oder Natron in genügender Menge versetzt und in bekannter Weise mit Chromatlösung, welche im Liter 14,761 g $K_2Cr_2O_7$ enthält, titrirt. Die Anzahl verbrauchter Cubikcentimeter giebt in Procenten den Gesammtbleigehalt. Wird von diesem das als Superoxyd vorhandene Blei abgezogen, so bleibt die als Oxyd vorhandene Bleimenge, und es lässt sich nun leicht die Zusammensetzung der Mennige berechnen. (Z. für anal. Chem. **19**. 153—55. Anfang April. [Decemb. 1879.] Ludwigshafen a. Rh.)

Tresh, *Kaliumwismuthjodidlösung als Reagens auf Alkaloide.* 1 Unze Liq. Bismuthi jodati Ph. Brit., $1^1/_2$ Drachme Kalium jodatum, $1^1/_2$ Drachme Acid. hydrochlor. (The Pharm. Journ. and Trans. [3.] Nr. 503.)

Jorissen, *Chlorzink als Reagens für gewisse Alkaloide, Glykoside etc.* Man löst 1 g reines Chlorzink in einem Gemenge von 30 g reiner concentrirter Salzsäure und 30 g Wasser. Das zu untersuchende Alkaloïd etc. bringt man durch eventuelles Abdampfen auf dem Wasserbade zur Trockne, wobei es sich empfiehlt, zuletzt den umgekehrten Deckel eines Porcellantiegels zu benutzen. Sodann fügt man zu dem vollkommen trockenen Rückstande 2—3 Tropfen der Chlorzinklösung und erhitzt auf dem Dampfbade noch einige Zeit weiter, bis die Masse ganz trocken geworden. Hierbei beobachtete Vf. bei folgenden Alkaloïden etc. die nebenbemerkten charakteristischen Färbungen: Berberin erschien gelb, Cubebin carminroth, Chinin blassgrün, Delphinin rothbraun, Digitalin kastanienbraun, Narceïn olivengrün, Salicin rothviolet, Santonin blauviolet, Strychnin lebhaft rosa, Thebaïn erschien gelb, Veratrin roth. Die Strychninreaction zeigte sich noch bei $^1/_{10}$ mg Strychnin. muriaticum. Gegenwart von Brucin verhindert, dass sich die Färbung rein zeigt. Brucin wird hierbei zersetzt und erscheint schmutzig gelb. Ebenso verhält sich das Aconitin. Ausserdem gaben dem Vf. mit Chlorzink keine charakteristische Färbungen: Anemonin, Atropin, Cafeïn, Cantharidin, Chelidonin, Cinchonin, Codeïn, Morphin, Narcotin und Picrotoxin. Bei Digitalin zeigt sich zunächst bei der Reaction eine grüne Färbung, welche erst bei weiterem Abdampfen kastanienbraun und nach fortgesetztem Erhitzen schwarz wird. Die eiweissartigen Körper lassen, wenn einige Zeit mit dem Reagens erhitzt, auf Porcellan einen violetten Rückstand, der sich durch seine Unbeständigkeit leicht von den übrigen gefärbten Producten unterscheidet, indem er in kurzer Zeit schwarz wird. (Journ. Pharm. d'Anvers. 1880. 6. Arch. Pharm. [3.] **16**. 386—87. Mitte Mai.)

A. Petermann, Ueber die *Anwesenheit der Samen der Kornrade (Lychnis Gythago) im Getreidemehl.* 500 g Mehl werden mit 1 l Spiritus heiss ausgezogen, das Filtrat mit

absolutem Alkohol gefällt und der Niederschlag auf einem Filter gesammelt. Letzteres wird bei 110° getrocknet und mit kaltem Wasser ausgezogen. Der Auszug abermals mit absolutem Alkohol gefällt, liefert, wenn Samen von Lychnis Gythago mit dem Getreide vermahlen worden waren, einen Niederschlag von den Eigenschaften des Saponins: Starkes Schäumen der wässerigen Lösung, brennender Geschmack, reducirende Wirkung auf Silbernitrat, reducirende Wirkung auf Fehling's Lösung erst nach der Spaltung mit Salzsäure, Fällbarkeit durch Bleiacetat, nicht aber durch Tannin. (Ann. Chem. Phys. [5.] Ber. Chem. Ges. **13**. 829—30.)

Ad. Fauconnier, *Bestimmung des Harnstoffes durch alkalische Hypobromite.* Um das Stickstoffdeficit hierbei zu vermeiden, schlug Méhu (**79**. 585) Zusatz von Zucker vor. Esbach bestritt den Erfolg (**79**. 651) und M. hielt seine Angaben aufrecht (das.). Dies veranlasste den Vf. zur Wiederholung der Versuche. Er stellte fest, dass Saccharose unwirksam ist, dass man aber auf Zusatz von Glykose (10 bis 30 fache Menge des Harnstoffes) die theoretische Menge Stickstoff erhält. Ausserdem fand er, dass der Stickstoffverlust auf einer Bildung von Nitrat beruht. (Bull. Par. [N. S.] **33**. 102—5. Febr. Paris.)

Jay, Einfluss eines *Zuckerzusatzes bei der Bestimmung des Harnstoffes durch alkalische Hypobromite.* Reine Rohrzuckerlösung giebt mit Natriumhypobromit keine Gasentwickelung, wohl aber eine Lösung von Glykose. Um den Einfluss jener auf die Harnstoffbestimmung zu studiren, wurden zunächst 4,5 ccm einer Harnstofflösung (15 g im l) durch Hypobromit zersetzt, und man erhielt bei acht Versuchen 24,55 ccm. Dann wurden wechselnde Mengen Zuckerlösung zugesetzt, wobei man erhielt:

4,5 ccm	+	1 ccm	30 p. c.	Zuckerlösung	24,70	ccm	Gas
„	+	1 „	40 „	„	24,75		„
„	+	5 „	40 „	„	25,30		„
„	+	10 „	40 „	„	25,55		„
„	+	20 „	60 „	„	26,40		„
4,3 ccm	+	20 „	85 „	„	25,50		„
			anstatt	25,50 ccm.			

Es folgt daraus, dass die entwickelte Gasmenge mit dem Rohrzuckerzusatz steigt, und dass man erst mit der 265 fachen Menge das theoretische Resultat erreicht. Man darf also weder Glykose noch Rohrzucker bei der Harnstoffbestimmung zusetzen, jene nicht weil sie für sich durch das Hypobromit angegriffen wird, diese nicht, weil die Wirkung von der Menge abhängt. (Bull. Par. [N. S.] **33**. 105—6. Febr.)

C. Méhu, Ueber die *Bestimmung des Harnstoffes mit Natriumhypobromit.* Vf. giebt infolge der obigen beiden Mittheilungen eine längere Auseinandersetzung, wobei er mehrfach auf seine früheren Untersuchungen eingeht. Als neu sei etwa Folgendes hervorgehoben. Das Stickstoffdeficit bei der Harnstoffbestimmung in künstlichen Lösungen wird um so grösser, je verdünnter die Hypobromitlösung und je niedriger die Temperatur ist. Bei Harn wird durch Zuckerzusatz der entwickelte N um 4 bis 5 p. c. selten um mehr gesteigert; doch hängt dies von den sonstigen Bestandtheilen des Harnes ab: enthält derselbe wenig Extractivstoffe, so ist der Zuwachs grösser, enthält er Blut, Eiter oder anatomische Elemente, so ist er im Gegentheil kleiner, namentlich nach dem Beginn der fauligen Gährung. Bei diabetischem Harn, der auf 10 g Harnstoff 60 g Zucker enthält, bringt Zuckerzusatz keine weitere Veränderung hervor; bei geringerem Zuckergehalte (5—10 g) dagegen steigert Zuckerzusatz die Stickstoffausbeute um 3—5 p. c. Woher es kommt, dass das Stickstoffdeficit bei nicht gezuckertem Harn nicht wie bei reiner Harnstofflösung, 8 p. c. sondern weniger beträgt, lässt sich nicht mit Sicherheit angeben. Man schreibt es wohl einer partiellen Compensation durch den Stickstoff zu, welcher durch die Hypobromitlösung aus Kreatinin, Harnsäure und anderen N-haltigen Harnbestandtheilen entwickelt wird. Leconte schätzt den hierdurch bewirkten Zuwachs auf 5,4 p. c. Yvon auf 4,5 p. c. Vf. hält diese Angaben für zu hoch (was er näher begründet) und glaubt auch nicht, dass der Zuwachs allein dadurch bewirkt wird; er ist vielmehr der Meinung, dass die sogen. stickstofffreien Extractivstoffe wie Zucker wirken und die Zersetzung des Harnstoffes selbst vollständiger machen.

Die Hypobromitlösung ist mit Sauerstoff gesättigt: schüttelt man die zum Theil damit gefüllte Röhre, so sieht man zahlreiche Blasen aufsteigen, und wenn man in eine Flasche, welche zur Hälfte mit einer vor 24 Stunden bereiteten Hypobromitlösung gefüllt ist, einen glimmenden Spahn einführt, so entflammt er sich lebhaft. Um diesen Zustand freiwilliger Zersetzung noch anschaulicher zu machen, brachte Vf. unter einer Glocke über Quecksilber 120 ccm frisch bereitete Hypobromitlösung, (Temp. 13°) und beobachtete nach 4 Stunden eine O-Entwickelung von 20 ccm, nach 8 Stunden von 35 ccm und nach 24 Stunden von 85 ccm. Andere 120 ccm derselben Lösung, am folgenden Tage ebenso behandelt, entwickelten in 24 Stunden 60 ccm O. Die frisch bereitete Lösung ist gelb, nach 24 Stunden röthlich. Im frischen Zustande greift sie das Quecksilber unter Bildung von HgO weit

lebhafter an als nach einigen Tagen. Zuckerzusatz hemmt diese O-Entwickelung. (Bull. Par. [N. S.] **33.** 410—15. 5. Mai. Paris. Soc. Chim.)

A. Vossius, *Bestimmung des Gallenfarbstoffes in der Galle* nach der Vierordt'schen Methode der quantitativen Spectralanalyse. (Arch. f. exp. Path. etc. **11.** 427; Med. C.-Bl. **18.** 327—28. 1. Mai.)

Hip. Raynaud, Ueber die *Bestimmung des Glycerins im Weine.* Mit reinem Weine erhält man stets genaue Resultate, nach welcher Methode man auch verfahren möge, nicht so mit gemischtem, besonders mit gegypstem Weine. In diesem Falle muss man folgendermassen verfahren: Man dampft den Rückstand auf $^1/_5$ seines Volums ein, setzt zur Abscheidung des Kalis Kieselflusssäure und Alkohol hinzu, versetzt mit einem geringen Ueberschusse von Baryt, verdampft das Ganze im Vacuum mit etwas Quarzsand zur Trockne, erschöpft den Rückstand mit absolutem Aetheralkohol (1 : 1), wovon man für 1 l Wein wenigstens 300 ccm anwenden muss, dampft ein und trocknet im Vacuum über P_2O_5. Der Rückstand ist meistens reines Glycerin; doch hinterlässt dasselbe beim Verflüchtigen mitunter einen Rückstand. Der Vf. empfiehlt deshalb, es der Sicherheit wegen bei 180° zu destilliren. (Bull. Par. [N. S.] **33.** 259—62. März; C. r. **90.** 1077—80. [3.*] Mai. Paris.)

C. Liebermann, *Bestimmung des Glycerins im Biere.* **Griessmayer's** Verfahren zeigte sich infolge einer vorgenommenen Prüfung als nicht völlig zutreffend, da die von G. selbst ausgeführten Proben durchweg zu niedrige Resultate ergaben.

Verf. berichtet weiter über eine von **Lallieu** vorgeschlagene Bestimmungsmethode, welche eine empirische und indirecte ist.

Wenn man eine gewogene Menge Bier bis zur mittleren Consistenz der Melasse eindampft, den sorgfältig gewogenen Rückstand alsdann bei bestimmter höherer Temperatur mit conc. Schwefelsäure behandelt, wobei er verkohlt, hierauf mit Wasser verdünnt und von der Kohle abfiltrirt, so reducirt das Filtrat bei nachheriger Behandlung mit Kaliumpermanganat, das in eigenthümlicher Weise angewendet wird, eine bestimmte Menge des letzteren Reagens, sofern das Bier glycerinfrei ist. Diese Reductionsfähigkeit der Lösung ist zwar nicht unbedeutend, aber doch verhältnissmässig gering gegenüber derjenigen, welche Glycerin veranlasst, nachdem es dergleichen Behandlung wie das Bier unterworfen worden ist. Man kann deshalb an der Reductionsfähigkeit der nach den angegebenen Operationen resultirenden Flüssigkeit sofort ein mit Glycerin versetztes Bier von glycerinfreiem unterscheiden. Aus dem Procentgehalte des Bieres an „Extract" und dem Reductionsvermögen des wie oben modificirten Extractes construirt Lallieu eine Tabelle, aus welcher der Glyceringehalt des fraglichen Bieres unmittelbar abzulesen ist.

Man kann mit derselben allerdings die Glycerinmengen bis auf 0,3—0,5 p. c. (vom angewandten Biere) genau wiederfinden und die Ausführung der Methode ist sehr expeditiv, aber nur dann, wenn andere Substanzen, die ebenfalls fraudulös zugesetzt werden können, wie Melasse, abwesend sind. Offenbar hat die Methode von Lallieu eine gewisse Bedeutung, wenn es sich darum handelt, schnell die Abwesenheit von Glycerin im Biere zu constatiren, in diesem Sinne ergänzt sie die langwierigen Extractionsmethoden. Vf. empfiehlt deshalb als relativ beste Methode immer noch die Griessmayer'sche. (Pharm. Centralh. **21.** 137—39. 22. April.)

E. Schulze, Ein Nachtrag zu der Mittheilung über die *Bestimmung der Eiweissstoffe und nicht-eiweissartigen Stickstoffverbindungen in Futtermitteln.* S. 45. (Landw. V.-St. **25.** 173—76. Mai.)

Rich. Wagner, Versuche zur directen *Bestimmung der Proteïnstoffe in Futtermitteln.* II. Mitth. Das in seiner ersten Mitth. (**78.** 234) beschriebene Verfahren hat der Vf. auf folgende Futtermittel angewandt: Weizenklei, Buchweizengrützeabfall, Palmkuchen, Erdnusskuchen, Rapskuchen, Hafer. Er beschreibt die Methode und giebt eine tabellarische Zusammenstellung der Resultate. (Landw. V.-St. **25.** 195—219. Mai.)

O. Kellner, Beiträge zur *quantitativen Bestimmung des verdauten Proteïns.* Die Differenz zwischen der in der Nahrung aufgenommenen und in den Fäces ausgeschiedenen Menge von Stickstoff bildete bisher den Maassstab, nach welchem bei Untersuchungen an Pflanzenfressern und Omnivoren die Quantität des verdauten Proteïns berechnet wurde. Nur unbedeutend gegenüber der gewöhnlich im Futter vorhandenen Stickstoffmenge war nämlich nach den Arbeiten von E. Schulze und M. Maercker die in der Form von Gallenfarbstoffen und Gallensäuren in dem Kothe verbleibenden stickstoffhaltigen Secrete. Letztere sind bisher nur bei einigen wenigen Ausnutzungsversuchen, in welchen ein stickstoffarmes Futter verabreicht wurde, ermittelt worden. Verf. hatte es deshalb unternommen, die Menge des Stickstoffes dieser sogen. Stoffwechselproducte in einer grösseren Anzahl unter einander sehr verschiedener Fütterungsversuche zu bestimmen. Unter Einhaltung des Schulze-Maercker'schen Verfahrens wurde hierbei Folgendes für die täglichen Einnahmen und Ausgaben festgestellt:

Art der Fütterung	Stickstoff in den Stoffwechselproducten g	Verdaut Trockensubstanzen g	Verdaut Eiweiss g	Ausgeschieden Trockensubstanz g
Haferstroh	0,257	212	2	319
Weizenstroh	0,267	170	1	207
Wiesenheu	0,370	493	39	362
Wiesenheu	0,396	560	66	318
do. + ausgelaugter Hopfen .	0,302	386	42	419
Mittel	0,318	364	30	324
Wiesenheu + Mais . .	0,428	796	94	292
Wiesenheu + 400 g Bohnen .	0,660	651	141	315
do. + 800 g Bohnen .	1,007	838	222	359
Wiesenheu + 250 g Malzkeime	0,612	515	85	346
do. + 500 g Malzkeime	0,863	695	96	391
Mittel	0,714	699	128	341

Die Menge des Stickstoffes, welche nach diesen Zahlen in den Gallenbestandtheilen der Fäces enthalten sein würde, ist also eine sehr verschiedene und scheint in geradem Verhältnisse zu der verdauten Menge der Trockensubstanz zu stehen. Zu untersuchen bleibt hierbei jedoch, ob nicht ein Theil des oben den Gallensäuren zugetheilten Stickstoffes auf Rechnung nicht resorbirter, den Eiweisskörpern nicht zugehöriger Stickstoffverbindungen zu setzen sein wird, deren Anwesenheit in den verabreichten Futtermitteln bereits sicher gestellt ist.

An trocknenden Fäces von Hammeln hat Vf. ferner öfters die Beobachtung gemacht, dass die äussere schwarze Schicht sich papierartig zusammenrollt und abspringt. Er wurde hierdurch zu Stickstoffbestimmungen in den von dieser Schicht befreiten Kothballen veranlasst und fand stets beträchtliche Unterschiede in dem Stickstoffgehalte der letzteren und der unversehrten Fäces. Verschiedene Erwägungen und Untersuchungen, deren Wiedergabe hier zu weit führen würde, legten es nahe, dass die äussere Schicht sehr stark mit Schleimstoffen imprägnirt sein musste. Bei einigen Fütterungsversuchen ermittelte er die auf einen Tag fallende Menge von Stickstoff, welcher jenen Substanzen zugeschrieben werden muss, und verfuhr hierbei in der Weise, dass er von der Gesammtmenge des ausgeschiedenen Stickstoffes diejenige Quantität in Abzug brachte, welche aus dem Stickstoffgehalte der von ihrer äusseren Hülle befreiten Fäces und der ganzen Kothtrockensubstanz berechnet wurde. Es ergab sich hierbei:

Nr.	Art der Fütterung	Stickstoff in Schleimstoffen etc. g	Koth-Trocken-Substanz g
1	Haferstroh . .	0,696	319
2	Wiesenheu + Hafer.	1,002	335
3	Wiesenh.+250 g Malzk.	0,818	348
4	Wiesenheu . .	1,184	361
5	Wiesenh.+500 g Malzk.	0,996	391
6	Klee Nr. I. . .	1,153	391
7	„ „ II. . .	1,287	404

Auf 190 Thle. Kothtrockensubstanz kamen im Durchschnitte von Nr. 1—4 0,37 g Stickstoff, Nr. 4—7 0,35 g Stickstoff.

Die Menge der auf diesem Wege — allerdings nur unvollständig — ermittelten Schleimstoffe (und Epithelien) scheint demnach abhängig zu sein von der Menge der Fäces. Auf die Gestaltung der Verdauungs-Coëfficienten würde die Berücksichtigung dieser Zahlen bereits wesentlichen Einfluss haben. Steht nun, wie aus obigen Untersuchungen gefolgert werden muss, die Menge der in den Fäces austretenden stickstoffhaltigen Stoffwechselproducte in einem annähernd geraden Verhältnisse zu der Menge der verdauten Trockensubstanz, so muss bei sehr leicht verdaulichem stickstoffarmen Beifutter (Stärke, Oel, Kartoffeln, Rüben) der procentische Gehalt der Fäces an Stickstoff steigen. Nach der bisher

üblichen Berechnungsweise würde man zu dem Resultate gelangen, dass die Beifütterung eine Depression der Proteïnverdauung zur Folge gehabt hätte. HENNEBERG, v. WOLFF u. a. haben bekanntlich auch diese Ansicht ausgesprochen. Nach der jetzigen Auffassung des Vf's würde sich also diese vermeintliche „Depression der Proteïnverdauung infolge leicht verdaulichen stickstoffarmen Beifutters" erklären lassen durch die Beimengung grösserer Massen stickstoffhaltiger Stoffwechselproducte zu den Fäces. (Landw. V.-Stat. **24**. 434—36. Vortrag geh. in d. Naturf.-Vers. zu Baden-Baden.)

B. Tollens, Ueber die *Scheibler'sche Bestimmung des Zuckers in der Rübe.* Vf. hat infolge einer Aufforderung seitens der „Technischen Commission des Vereins für Rübenzucker-Industrie des deutschen Reiches" die Scheibler'sche Methode geprüft und legt jetzt in einer ausführlichen Abhandlung seine Resultate vor. Die sehr umfangreiche Arbeit, welche einen kurzen Auszug nicht gestattet, berichtet über folgende Einzeluntersuchungen: Polarisation des Zuckers in wässeriger und in alkoholischer Lösung; Prüfung des Einflusses des Filtrirens; Prüfung des Functionirens des Scheibler'schen Extractionsapparates; Prüfung verschieden lange dauernder Extraction; Prüfung ob mit demselben Rübenbrei gleichmässige Resultate erlangt werden; Einfluss der grösseren Verdünnung der Lösungen auf das Polarisationsresultat; Saftpolarisation der vom Vf. untersuchten Rüben; Rohmarkbestimmungen nach SCHEIBLER; Diffussion von Rübenbrei gegen Alkohol; Gleichzeitige Extraction von Brei und Pressrückstand; Ueber Saftpolarisation. (Z. Ver. Rüb.-Zucker-Ind. **17**. 484—515. Ende Mai.)

Oskar Kellner, Ueber die *Bestimmung der nicht zu den Eiweisskörpern zählenden Stickstoffverbindungen in den Pflanzen.* (Landw. V. St. **24**. 439—53. April. Hohenheim.)

R. Ulbricht, *Beiträge zur Methode der Most- und Weinanalyse.* Forts. von S. 54. II. Bestimmung der Schwefelsäure und des Chlors. (L. V.-St. **24**. 7—24. April. [Oct. 1879.] Ung.-Altenburg.)

Siewert, Beiträge zur *Kenntniss der Stärkemehlgehaltsbestimmungen der Kartoffel* vgl. MAERKER S. 45. (Landw. V.-St. **24**. 427—34.)

T. Raffy, Ueber den *Einfluss des Bleiessigniederschlages auf die Polarisation der Melasselösungen.* Dieser Niederschlag nimmt einen gewissen Raum in den abgemessenen 100 ccm ein, und man hat daher stets angenommen, dass dadurch die Polarisation zu hoch gefunden werde. Die Chemiker, die sich mit dieser Angelegenheit beschäftigten, fanden zum Theil, dass der Fehler 0,30 p. c. nicht übersteige, zum Theil, wie namentlich MAUMENÉ, dass er unter Umständen 6 p. c. betragen könne. Vf. hat deshalb Versuche angestellt, welche indess ergaben, dass der Niederschlag die Polarisation in keiner Weise beeinflusst, und dass demnach die Polarisation den Gehalt einer mit Bleiessig entfärbten Flüssigkeit richtig angiebt. (Journ. des Fabr. de sucre 1880. Nr. 12. Z. d. Ver. f. Rüb.-Z.-Ind. **30**. 339—41. April.)

Th. Husemann, Die *Ptomaïne, (Cadaveralkaloide) und ihre Bedeutung für die gerichtliche Chemie und Toxicologie.* (Arch. Pharm. [3.] **16**. 169—81. Mitte März. Göttingen.)

Pesci und **Stroppo**, *Nachweis des Phosphors im Harne bei acuter Vergiftung mit demselben.* Schon früher hat SELMI den Harn in Phosphorvergiftungsfällen als ein nicht unwichtiges Untersuchungsobject bezeichnet, weil beim Stehenlassen in der Kälte sich aus demselben eine gasförmige Verbindung entwickelt, die darüber gehaltenes, mit Silbernitrat getränktes Papier bräunt, ohne mit Brechweinstein getränktes zu verändern, und weil nach der Zerstörung des gefärbten Silbersalpeterpapieres mittels Königswasser die Anwesenheit des Phosphors mit molybdänsaurem Ammoniak constatirt werden kann. Diese von den meisten Toxicologen nicht getheilte Ansicht findet eine weitere Unterstützung durch die von den Vff. mitgetheilten Untersuchungen, nach welchen in dem Harn einer mit einer Digestion mehrerer Schachteln Zündhölzer vergifteten zu verschiedenen Zeiten der Intoxication der fragliche Nachweis gelang. Die betreffende Flüssigkeit stammte z. Th. aus der ersten Zeit nach Einführung des Giftes, vor Anwendung von Terpentinöl, z. Th. aus einer etwas späteren Periode nach Abnahme der Vergiftungserscheinungen. Eiweiss und Zucker fehlten in demselben; in der letzten Portion fand sich Uroglaucin. In den fraglichen Versuchen war die Entwickelung der flüchtigen Phosphorverbindung in der ersten Portion so stark, dass die Spitze des Papiers schwarz gefärbt wurde, und konnte die Färbung nicht auf die mitunter bei Fäulnissprocessen vorkommende Bildung einer dasselbe Phänomen bedingenden gasförmigen Verbindung, welche weder dem Phosphor angehört, noch Schwefelwasserstoff ist, bezogen werden, weil der fragliche Harn während seines 20 stündigen Stehens im December mit Schnee fortwährend abgekühlt wurde. Beim Erwärmen des Harnes im Wasserbade und in einer Wasserstoffatmosphäre bei Anwendung eines geeigneten Apparates lieferte dasselbe ebenfalls phosphorhaltiges Destillat. Bei Zusatz von gereinigtem Zink und Schwefelsäure zu dem vorher eine Stunde im Wasserbade erhitzten Urin fand Phosphorwasserstoffentwickelung statt, sodass die Anwesenheit der niedrigen Oxydationsstufen des Phosphors anzunehmen ist. Sicher erscheint es hiernach angezeigt, in Phosphorvergiftungsfällen auch den Harn einer Untersuchung zu unterwerfen und nach der fraglichen, flüchtigen Substanz zu suchen, die vielleicht Phosphorwasserstoff ist, möglicherweise aber auch Phos-

phordampf sein könnte, da das oben angegebene Verfahren von SCHERER bei beiden zu demselben Resultate führt.

Auch VAUQUELIN machte früher die Beobachtung, dass, wenn er mit Phosphordämpfen gearbeitet hatte, sein eigener Harn phosphorescirte. Im Uebrigen lässt sich bei Kaninchen, die mit Phosphoröl vergiftet wurden, mittels des Mitscherlich'schen Apparates Phosphor in Substanz häufig in den Nieren nachweisen. (Giorn. int. d. Scienze mediche. 1879; Arch. Pharm. [3.] **16**. 311—12. 16. April.)

Kleine Mittheilungen.

Uebersicht der Montanproduction Deutschlands im Jahre 1879.

Bezeichnung der Producte		Definitiv festgestellte Gesammtproduction im Jahre 1878 Tonnen	Vorläufig berichtete Jahresproduction pro 1879 Tonnen	Gegen die gleich berichtete Jahresproduct. pro 1878 Procent
Steinkohlen		39 589 778	42 031 727	+ 6,11
Braunkohlen		10 930 121	11 442 504	+ 4,69
Asphalt		47 329	45 430	— 4,01
Steinsalz		202 939	238 160	+ 17,36
Kainit		79 449	49 892	+ 52,38
Andere Kalisalze		690 765	611 781	— 17,04
Erze: Eisen		5 462 060	5 822 287	+ 7,80
Zink		597 193	589 706	— 1,25
Blei		152 843	151 367	— 0,97
Kupfer		373 534	398 830	+ 6,77
Silber, Gold		15 446	14 145	— 8,43
Mangan		6 000	6 738	+ 12,30
Schwefelkies		101 089	105 406	+ 4,27
Vitriol, Alaun		34 803	20 652	— 40,66
Kochsalz		404 379	426 980	+ 5,59
Chlorkalium		105 837	90 078	— 14,89
Chlormagnesium		8 543	8 949	+ 4,75
Glaubersalz		10 481	22 703	+ 116,08
Schwefelsaures Kali		11 028	11 262	+ 2,12
Schwefelsaure Magnesia		11 452	23 347	+ 103,88
Alaun		3 731	3 771	+ 1,07
Roheisen überhaupt		2 147 641	2 168 194	+ 3,66
Davon zu Giesserei		108 753	130 711	+ 20,19
„ Flusseisen		440 776	473 050	+ 7,32
„ Schweisseisen		1 510 424	1 532 827	+ 1,49
„ Gusswaaren 1. Schmelz.		28 651	22 597	— 1,31
„ Bruch-, Wascheisen		10 956	9 009	+ 1,94
Gusseisen 2. Schmelzung		414 075	421 901	+ 9,16
Schweisseisen (Schmiedeeisen, Stahl)		1 086 654	1 114 990	+ 2,61
Flusseisen (einschl. Tiegelgussstahl)		487 783	492 512	+ 0,97
Zink		94 954	96 757	+ 1,90
Blei (Blockblei)		79 482	72 537	+ 2,70
Kaufglätte		5 046	4 294	— 10,35
Kupfer (Block-, Rosetten-)		9 282	10 471	+ 12,81
Zinn		83	93	+ 12,93
Arsenikalien		1 230	1 307	+ 6,30
Schwefel		886	1 487	+ 67,82
Schwefelsäure, rauch. Vitriolöl		110 753	133 756	+ 22,15
Vitriole		7 684	9 261	+ 12,70
Silber	kg	167 659,51	166 274,035	+ 6,13
Gold	„	378,48	258,275	+ 2,64
Blaufarbenproducte	„	339 300	14 000,00	+ 12,00

(B.- und H.-Ztg. **39**. 140. 23. April.)

Untersuchung des Wachses, von H. HAGER. (Fortsetzung und Schluss von S. 367)

V. *Nachweiss von Paraffin.* Dieser könnte gefordert werden, denn wenn ein Wachs specifisch leichter als Bienenwachs ist, es verhält sich aber in der Borax- und Sodaprobe wie Bienenwachs, oder das Wachs hat das richtige spec. Gewicht, erweist sich aber in der Borax- und Sodaprobe japanwachshaltig, so ist die Gegenwart von Paraffin oder Ozokerit mehr denn wahrscheinlich, sogar sicher. Japanwachs ist durchschnittlich so specifisch schwer wie Wasser. Nur durch Zusatz von Paraffin lässt es sich specifisch leichter machen und auf die Bienenwachs-Eigenschwere reduciren. Um das Paraffin abzuscheiden (die bekannten Methoden mögen, da sie umständlich sind, unberührt bleiben), könnte man das Wachs verseifen, doch hierbei geht ein Theil des Paraffins in die seifige Masse über. Die Verseifung mit Aetznatron ist nicht zu empfehlen. Eine sogen. Halbverseifung mit Natroncarbonat ist geeigneter.

In ein geräumiges Porcellankasserol giebt man 10,0 des Wachses, 10,0 krystall. Natroncarbonat und 200,0 Wasser. Diese Mischung wird unter bisweiligem Umrühren 1 Stunde lang gekocht, dann zum langsamen Erkalten bei Seite gestellt. Nach dem Erkalten giesst man die wässerige Schicht ab, mit etwas Wasser nachspülend, giebt zu der starren Wachsschicht wiederum 10,0 Natroncarbonat und 200,0 Wasser, kocht unter bisweiligem Umrühren eine halbe Stunde, lässt erkalten, giesst wiederum ab und spült die Wachsschicht mit Wasser ab. Man sammelt nun die der Halbverseifung entgangene Wachsschicht, schmelzt sie über Wasser einige Male um und trocknet sie durch Schmelzen und Erhitzen aus, um sie dann auf eine mit feuchtem Tuche beriebene Glasscheibe zu tropfen und das spec. Gewicht dieser Tropfen zu bestimmen. Bei reinem Wachse zeigt dieser Rest aus der Kochung mit Natroncarbonat (nach 3 Proben berechnet) 0,959—0,964.

War im Wachs eine Paraffinsubstanz vorhanden, so ist das spec. Gewicht auch ein geringeres, z. B. aus einer Mischung von reinem Bienenwachse und Paraffin ana ergaben sich 0,940 u. 0,942, aus Ceresin 0,930, aus einem Wachslichte aus Ceresinmasse 0,943, aus einem Wachse, das zu $^3/_4$ aus Ozokerit bestand, 0,917.

Enthält die Wachsmischung Japanwachs, so lässt sich die erkaltete wässerige Flüssigkeit nach der Kochung mit Natroncarbonat kaum giessen, denn sie bildet gewöhnlich einen ziemlich starren, weissmilchigen Brei. In diesem Falle muss man die obere Wachsschicht mit einem Messer abheben und sammeln.

Will man die Art des Wachses, welches mit der Natroncarbonatlösung gemischt decantirt wurde, bestimmen, so zersetzt man mit Salzsäure, kocht auf, lässt erkalten, wäscht und trocknet die Wachsmasse aus und bestimmt ihr spec. Gewicht. Bei reinem Wachse ist dieses = 0,957—0,960, bei einem Japanwachse wurde es zu 0,988 gefunden.

Eine quantitative Bestimmung des Paraffins durch Verseifung mit Aetznatron giebt kaum annähernde Resultate, und dies auch nur, wenn die Verseifung mit einer genau abgemessenen Menge Aetznatron vorgenommen wird, weil sich Wachs durch wiederholtes Kochen mit Aetznatronlösung bis auf einen geringen Rest in Seife verwandeln lässt. Auch bei Japanwachs bleibt ein jedoch noch geringerer unverseifbarer Rest.

Man giebt 5,0 Aetznatron (Natr. caust. fus.), 10,0 Wachs und 200,0 Wasser in ein Kasserol u. kocht unter bisweiligem Umrühren eine halbe Stunde, dann giebt man noch 100,0 Wasser dazu, kocht einige Mal auf und lässt langsam erkalten. Die an der Oberfläche angesammelte harte Wachsschicht wird sorgfältig gesammelt (wenn nöthig unter Durchgiessen durch einen Durchschlag), über Wasser einige Mal umgeschmolzen, ausgetrocknet, und das absolute und specifische Gewicht bestimmt.

Reines Bienenwachs ergab (aus 3 Versuchen) 37—40 p. c. nicht verseifte Masse mit 0,949 bis 0,952 spec. Gewicht, und daher 60—63 p. c. verseifte Masse (mit 25,0 einer 25 procent. Salzsäure aus der Seife abgeschieden, gewaschen und getrocknet) mit 0,957—0,960 spec. Gewicht.

Eine Mischung aus 2 Thln. Bienenwachs und 1 Thl. Paraffin in der angegebenen Weise verseift, ergab 42 p. c. nicht verseifte Masse mit 0,936 spec. Gew., und 53,3 verseifte Masse von 0,949 spec. Gew. Hiernach war also von der Paraffinmasse ein Theil in die verseifbare Masse übergegangen. Als Verf. 10,0 derselben paraffinhaltigen Wachsmischung mit 3,3 Natronhydrat behandelte, erlangte er 56 p. c. nicht verseifte Masse. Das Verseifungsmaass hängt also von der Natronmenge ab. Da man bei Untersuchungen nicht das Quantum des Bienenwachses in der Mischung kennt, so lässt sich auch die zu verwendende Aetznatronmenge nicht vorher bestimmen.

Man kann auch das Paraffin durch Destillation abscheiden. Diese Destillation ist, da die Paraffindämpfe sehr schwer sind, so einzurichten, dass man in einem ca. 1,3 cm weiten und 8—9 cm langen Reagircylinder ca. 2,0 g des Wachses giebt und dieses über einer Weingeistflamme in lebhaftes Kochen bringt. Die weissen Paraffindämpfe lässt man unter vorsichtiger Neigung des Cylinders, den man mit einer Blechklammer hält, so vorsichtig in ein Opodeldokglas abfliessen, dass von dem flüssigen Wachse nichts aus der Mündung des Cylinders abfliesst. Das zu einer weissen Masse erstarrende Destillat wird in zwei Tropfen geformt, um das spec. Gew. zu erforschen, und dann mit etwas Natronlauge behandelt, um die paraffinige Beschaffenheit zu erkennen. Ergiebig ist diese Destillation nicht, genügt aber, die Gegenwart des Paraffins zu constatiren.

Ceresin, gelbes und weisses, liefern entweder in der Borax- und Sodaprobe milchige Flüssigkeiten oder sie verhalten sich in beiden Proben wie Bienenwachs, zeigen dann aber ein geringeres spec. Gewicht. Zwei Sorten Ceresina flava, welche als gelbes Wachs verkauft waren und die Borax-

und Sodaprobe wie Bienenwachs bestanden, ergaben spec. Gewichte von 0,925 und 0,931. Bei der Kochung mit Natroncarbonat ergaben sie 56 und 59,5 p. c. unveränderte Wachsmasse von 0,920 und 0,923 spec. Gewichte.

Die Erkennung des Ceresins ist also keine schwierige Aufgabe.

Die *pharmaceutische Prüfung* des Bienenwachses ordnet sich in folgender Weise: 1. Boraxprobe, 2. Sodaprobe, 3. Bestimmung des spec. Gewichtes (wenn sich in den beiden vorhergehenden Proben nichts verdächtiges ergab). Ob die Masse mineralische oder vegetabilische Stoffe als Beschwerung beigemischt enthält, ergiebt sich beim Schmelzen der Wachsmasse behufs Bestimmung des spec. Gewichtes, denn geschmolzenes Wachs muss eine klare Schicht aufweisen. Unter Beihülfe von Soda beigemischtes Wasser scheidet sich beim Schmelzen unter Trübung der geschmolzenen Wachsschicht eus. Käme es auf die Bestimmung der Wassermenge an, so schmelzt man ein bestimmtes Quantum Wachs im Reagircylinder und lässt in der Wärme des Wasserbades absetzen.

Ein Talgzusatz ist, wenn sich die Abwesenheit von Japanwachs ergab, durch die bekannte Dochtprobe leicht zu erforschen. Ein talgartiges Wachs wird specifisch leichter, ein stearinhaltiges aber schwerer sein. Weisses oder gebleichtes Bienenwachs enthält immer einige Procente Talg. welche nach sehr altem Gebrauche zur Verbesserung der Consistenz zugesetzt werden.

Die Halbverseifung mit Natroncarbonat und die Verseifung mit Aetznatron haben nur einigen Werth, wenn es sich um den Nachweis des Paraffins handelt und das spec. Gewicht Zweifel zulässt.

Im Handbuche der pharm. Praxis **1.** 784 ist bemerkt, dass das spec. Gew. des gelben Wachses selbst bis auf 0,945 herabgehen könne. Diese Angabe ist als eine unrichtige zu streichen, denn durch Bezug von Wachs aus Händen von Leuten, welche Bienenzucht zum Vergnügen treiben und das gewonnene Wachs sicher nicht fälschen, hat Vf. sich überzeugt, dass das spec. Gewicht nicht ausserhalb 0,956—0,964 liegt, dass z. B. 5 reine Wachsproben spec. Gew. von 0,9575, 0,958, 0,958. 0,960, 0,961 aufwiesen.

Bei der Prüfung der seit einigen Jahren angesammelten Wachsproben machte Verf. die eben nicht erfreuliche Wahrnehmung, dass Ceresin eine bedeutende Rolle in den Händen der Fälscher spielt. (Pharm. Centralh. **21.** 129—31. 15. April.)

Ueber Platinotypie, ein neues photographisches Verfahren mit Platinsalzen, nach Willis mit Verbesserungen von Roppe, berichtet C. Fabre Folgendes. Man löse 500 g reines und trocknes Eisenchlorid in 1 l Wasser, stelle ferner eine Lösung von kohlens. Natron in der Wärme (das frei von Kalisalzen sein muss) her. Beide Salze finden sich hinreichend rein im Handel. Hierauf filtrire man die Lösungen und fälle die Eisenchloridlösung durch das kohlensaure Natron, indem man letzteres so lange zusetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Man erhält dabei Eisenoxydhydrat, das man durch Absetzen und Waschen mit Wasser so vollständig als möglich von gebildetem Chlornatrium befreit, worauf man ersteres auf einem für rasche Filtration eingerichteten Trichter sammelt. Nach dem Trocknen löst man das Eisenoxydhydrat in einer conc. und heissen Oxalsäurelösung auf, was am besten erfolgt, indem man letztere allmälig zu dem in einem Becherglase befindlichen Niederschlag giesst, wobei ein Ueberschuss vermieden werden muss. In die warm gehaltene Flüssigkeit bringt man 12 g Natriumplatinchlorid, oder wenn solches nicht zur Verfügung steht, 10 g Platinchlorid. Die heisse Lösung wird filtrirt und mit Wasser auf das Volumen von 200 ccm verdünnt. Hiermit ist das Sensibilisirungsbad hergestellt. Das Papier, welches sensibilisirt werden soll, muss gut geleimt sein. (Besonders wird empfohlen das gelatinirte und alaunirte Papier von Marion in Paris). Man lässt das Papier auf dem Bade ungefähr 5 Minuten schwimmen mit abwärts gekehrter Gelatinefläche (die Luftblasen müssen vertrieben und alle Vorsichten wie beim Sensibilisiren des Albuminpapieres eingehalten werden). Das Papier, unter Ausschluss von Licht u. Feuchtigkeit aufbewahrt, scheint mit dem Alter an Güte zu gewinnen. Die Bilder, welche auf mehrere Wochen altem Papiere hergestellt wurden, schienen vorzüglicher zu sein. Das vollkommen trockene Papier wird unter einem Negative dem Lichte ausgesetzt, das Bild lässt sich bald wahrnehmen und das Copiren muss so lange fortgesetzt werden, bis die weissen Stellen schwach grau gefärbt sind. Die Dauer der Exposition am Lichte beträgt durchschnittlich den dritten Theil der gewöhnlich für gesilberte und mit Ammoniak geräucherten Albuminpapiere erforderlichen Zeit. Das Blatt wird nunmehr in folgende Hervorrufungsflüssigkeit getaucht: 25 g Oxalsäure, 2 g Natriumplatinchlorid in 250 ccm Wasser gelöst, oder 25 g oxals. Natron, 1,5 g Platinchlorid in 200 ccm Wasser gelöst. Dieses Hervorrufungsbad muss auf 50—60°C. erwärmt werden; das Bild erreicht bald die nöthige Intensität, wird hierauf gewaschen und getrocknet.

Das Verfahren ist einfach, ökonomisch und liefert befriedigende Resultate. Bisweilen behält das Bild einen gelblichen Farbenton, der von dem im Papiere vorhandenen Eisenoxalatüberschusse stammt und durch Eintauchen des Bildes in eine lauwarme Lösung von oxals. Kali und Alaun entfernt werden kann. Die Natronsalze sind empfehlenswerther als die Kalisalze, da das Kaliumplatinchlorid in Wasser nur wenig löslich ist, während das Natriumplatinchlorid sich einer bedeutenden Löslichkeit erfreut. Durch Vermehrung der Menge des Platinsalzes kann man sehr satte schwarze Farbentöne und ein lichtempfindlicheres Papier erhalten. Die Erhöhung der Lichtempfindlichkeit ist besonders im Winter bei mangelhaftem Lichte vortheilhaft; doch sind die Vervielfältigungsweisen bei denen man, wie bei der Phototypie, das Licht völlig entbehren kann, in jedem Falle noch empfehlenswerther. (Bull. de l'Ass. Belge de Phot. **6.** 302; Phot. Corresp. 1880. 38.)

Patente. ALFRED HENRY ALLEN, Sheffield. *Behandlung von schweflige Säure enthaltenden Gasen.* Beseitigung des Flugstaubes, Trocknen durch mit Schwefelsäure benetzte Coaks oder dgl. Absorption der SO_2 durch geglühte Holzkohle, Befreiung derselben durch eine Luftpumpe oder Erhitzen auf 300—400° (E. P. 189. v. 16. Jan. 1879.) — SILVESTER FULDA, London. *Conservirung von Nahrungsmitteln:* mit Alaun, Wasserglas, Borax, Weinstein, Hausenblase, Kalk, Glaubersalz. (E. P. 347. v. 28. Jan. 1879.) — FRANC. LAUR, Paris. Darstellung von *Aluminiumsulfat.* Dasselbe wie 79. 544. Statt Zink wird auch Elektricität angewendet. (E. P. 173. v. 15. Januar 1879.) — HENRY WASS MERRITT und W. HORNBY IRELAND, Somerville und Boston. *Carburation von Gas und Luft.* (E. P. 152. v. 14. Januar 1879.) — JEAN PIERRE, Givors. *Fabrication v. Phosphor.* Erhitzen der Phosphate (Apatit, Koprolithe, Knochen) mit Kohle und Quarz oder sauren Silicaten in einem 25—40 Fuss hohen Hohofen; Abkühlung der entweichenden Gase, CO u. P, in einem geeigneten Kühlapparate. (E. P. 49. v. Jan. 1879.) — WILL. RIDDEL, London. *Conservirung von Milch, Fleisch etc.* Imprägnirung mit Kohlensäure unter Druck. (E. P. 25. v. 2. Jan. 1879. — ALEX M. y GARZIA, Aquilas. *Entsilbern von Blei.* Entfernung des Fe, Sb etc. durch Einblasen von Luft, nachher Entsilberung durch Zink etc. (E. P. 708. v. 21. Febr. 1879.) — A. KLÖNNE, Dortmund. *Verhütung von Theerverdichtungen bei der Darstellung von Leuchtgas.* (D. P. 6784. v. 25. Febr. 1879.) — LAMBERT HERLITSCHKA, Bautzen. *Schmelzen und Reinigen von Metallen.* Verwendung von C-H-stoff zur Reduction von S oder P, S- oder P-metallen als Zuschläge für C-haltige Eisenbäder unter Anwendung überhitzten Dampfes in einem zweischenkligen Cupolofen. (D. P. v. 18. Febr. 1879. — HULENZ und DREYFUSS, Paris. *Wasserdichte Gewebe, Leder etc.* Masse: 1000 Wachs, 60 Firniss, 40 Burgund. Pech, 80 Erdnussöl, 50 Eisensulfat, 20 Thymianessenz. (E. P. 438. v. 3. Febr. 1879.) — IWAN LEVINSTEIN, Manchester. *Darstellung von orangerothen Farbstoffen* aus α- und β-Naphtolsulfosäure u. Diazobenzol. (E. P. 623. v. 15. Febr. 1879.) — EDW. WILL. PARNELL, Liverpool. *Fabrication von Zinkpigment.* Fällung der alkalischen Zinklösung durch Schwefelkalium. (E. P. 549. v. 12. Febr. 1879.)

Inhalt: Allen, A. H., Behandlung von schweflige Säure enthaltenden Gasen 384. — Auerbach, A., Oxydationsprocess im Thierkörper 371. — Boeke, T. D., Nachweisung und Bestimm. des Arsens 374. — Bolton, H. C., Einwirk. organischer Säuren auf Mineralien 374. — Brieger, L., Physiologisches Verhalten des Brenzkatechins, Hydrochinons und Resorcins 372. — Brown, Th. M., Bestimm. des Siliciums im Eisen und Stahl 374. — Brunner, Bestimm. der assimilirbaren Phosphorsäure nach Petermann 373. — Chittenden, R. H., Entstehung von Hypoxanthin aus Eiweissstoffen 372. — Fabre, C., Platinotypie nach Willis und Roppe 383. — Fauconnier, Ad., Bestimm. des Harnstoffes durch alkalische Hypobromite 377. — Fulda, S., Conservirung v. Nahrungsmitteln 384. — Garzia, A. M. y, Entsilbern von Blei 384. — Guareschi, J., Podophyllin 370. — Hager, H., Nachweis des Arsens in metallfreien Flüssigkeiten 373; Untersuchung des Wachses 382. — Hasselt, A. v., Directe Bestimm. des Sodagehaltes in Pottasche 375. — Herlitschka, L., Schmelzen und Reinigen von Metallen 384. — Hesse, O., Kenntniss der Pereirorinde 372; Carobablätter 372. — Hulenz und Dreyfuss, Leder 384. — Husemann, Th., Ptomaïne (Cadaveralkaloide) und ihre Bedeutung für die gerichtliche Chemie 380. — Jahns, E., Bestandtheile der Oele von Origanum vulgare und Thymus Serpyllum 370. — Jay, Bestimm. d. Harnstoffes durch alkal. Hypobromite 377. — Jorrissen, Chlorzink als Reagens für gewisse Alkaloide, Glykoside etc. 376. — Jüptner, H. v., Trennung des Goldes mittels Cadmium 375. — Kellner, O., Quant. Best. des verdauten Proteïns 378; Best. der nicht zu den Eiweisskörpern zählenden Stickstoffverbb. in den Pflanzen 380. — Klönne, A., Verhütung von Theerverdichtungen bei der Darst. von Leuchtgas 384. — Kraus, Fr., Best. von Gold und Silber in Legirungen durch Quartation mit Cadmium 375. — Ladenburg, A., Tropeïne 369. — Laur, Fr., Darst. von Aluminiumsulfat 384. — Leube, W. O., Ammoniakausscheidung im Harne von Kranken 371. — Levinstein. J., Darst. von orangerothen Farbstoffen 384. — Lewin, L., Einfluss des Glycerins auf die Eiweissverdauung 371. — Liebermann, C., Best. des Glycerins im Biere 378. — Liebermann, C., und Tauchert, Empirische Formel des Catechins 370. — Lossen, F., Guanidin, ein Oxydationsproduct des Eiweisses 370. — Lux, Fr., Maassanalytische Best. der Bleimennige 376. — Mayer, J., Einfluss vermehrter Wasserzufuhr auf den Stoffumsatz im Thierkörper 370. — Medicus, L., Dauer der Nachweisbark. des Phosphors bei Vergiftungen 373. — Mehu, C., Best. d. Harnstoffes mit Natriumhypobromit 377. — Merrit, H. W., und W. H. Ireland, Carburation von Gas u. Luft 384. — Montanproduction Deutschlands 381. — Muck, Fr., Beseitigung grosser Mengen von Chlornatrium und Chlorkalium bei Mineralanalysen 375. — Munk, J., Resorption der Fettsäuren 372. — Parnell, E. W., Fabrication von Zinkpigment 384. — Pesci und Stroppo, Nachweis des Phosphors im Harne 380. — Petermann, A., Anwesenheit der Samen der Kornrade (Lychnis Gythago) im Getreidemehle 376. — Pierre, J., Fabrication von Phosphor 384. — Raffy, T., Einfl. des Bleiessigniederschlages auf die Polarisation der Melasselösungen 380. — Raynaud, H., Best. des Glycerins im Weine 378. — Riddel, W., Conservirung von Milch, Fleisch etc. 378. Ross, W. A., Löthrohrprobe auf Phosphor 373. — Saalfeld, E., Palembangobenzoë 373. — Salkowski, E., Wirkung der unorg. Säuren u. der Fleischnahrung 371. — Schabowna, A., Harnstoffmengen, welche im Kindesalter unter normalen Verhältnissen und bei versch. Diät ausgeschieden werden 370. — Schucht, L., Elektrolyse 374. — Schulze, E., Best. der Stickstoffverbb. in Futtermitteln 378. — Shenstone, W. A., Igasurin 369. — Siewert, Stärkemehlgehaltsbestmm. d. Kartoffel 380. — Stillmann, J. M., Gummilack aus Arizona und Californien 369; Das äther. Oel der Onodaphne californis, des „California Bay-tree" 370. — Tausch, H., Morphinum hydrochloricum 373. — Tollens, B., Scheibler'sche Best. des Zuckers in der Rübe 381. — Tresh, Kaliumwismuthjodidlösung als Reagens auf Alkaloide 376. — Tschirwinsky, Einfl. d. Glycerins auf die Zersetzung des Eiweiss 371. — Ulbricht, R., Most- u. Weinanalyse 380. — Vossius, A., Best. des Gallenfarbst. in der Galle 378. — Wagner, R., Best. der Proteïnverbb. in Futtermitteln 378. — Warington, Best. der Salpeters. als Stickoxyd mittels Eisenchlorür 373. — Weigelt, C., Schädlichk. der Fabrikabflüsse 373. — Weyl, Th., und B. Anrep, Ausscheid. von Hippurs. u. Benzoës. während des Fiebers 371.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

- x xxxxl

№ 25. 23. Juni 1880.

Chemisches Central-Blatt.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

JUL 12 1880

HARVARD COLLEGE LIBRARY

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

A. Ditte, Ueber *Kältemischungen aus einer Säure und einem wasserhaltigen Salze.* Eine der gebräuchlichsten Kältemischungen ist die aus Salzsäure und Natriumsulfat in verschiedenen Verhältnissen. Man führt die Abkühlung auf eine einfache Lösung des Sulfates in der Säure zurück, wobei eine beträchtliche Wärmeabsorption stattfindet. Wenn man aber die Mischung des Sulfates mit der überschüssigen Salzsäure beobachtet, so erkennt man, dass der Vorgang ein ganz anderer ist; die Prismen des Sulfates verschwinden fast augenblicklich und dafür tritt ein weisses, feines, aus sehr deutlichen Würfeln bestehendes Pulver auf. Alles Sulfat ist dann in Chlorid verwandelt, während die Schwefelsäure abgeschieden wurde. Diese Umsetzung hat darin ihre Ursache, dass die käufliche Salzsäure, welche ungefähr den dritten Theil ihres Gewichtes HCl enthält, bei einer Temperatur von -15° bis $+20^{\circ}$ fast gar kein Kochsalz auflöst. Die Reaction ist folgende (alte Formeln):

$NaO,SO_3,10HO$ fest + HCl gelöst = NaCl fest + SO_3HO gelöst + 10HO flüssig; sie erfolgt nach dem Principe der grössten Arbeit; denn nach den von Berthelot gefundenen Zahlen wird bei der Bildung des festen Sulfates aus den Elementen 163,2 cal entwickelt; die Verbindung dieses Sulfates mit 10HO zu festem krystallisirten Salz entwickelt 2,3. Die Bildung der Chlorwasserstoffsäure mit 8 Aeq. Wasser (welches ungefähr die des Handels ist) entwickelt etwa 35,4 cal, was, zu den ersten Zahlen addirt, 200,9 cal giebt. Das Chlor entwickelt bei seiner Verbindung mit Natrium 97,3 und die Bildung der gelösten Schwefelsäure 104,7, im Ganzen 202,0 (wenn man annimmt, dass die Schwefelsäure sich in einer Flüssigkeit, welche Salzsäure enthält ebenso löst, wie in reinem Wasser). Wenn nun auch diese Zahlen die Wärmetönung nicht ganz genau messen, so geben sie doch wenigstens ihren Sinn an. Die Umwandlung des Sulfates in Chlorid erfolgt also unter Entwickelung von Wärme, und in der That, wenn man 7 Thle. wasserfreies Sulfat mit 10 Thln. Salzsäure mischt, so sieht man die Temperatur um 5—6° steigen; mit derselben Menge Säure aber und 16 Thln. krystallisirten Sulfates beobachtet man eine Temperaturerniedrigung von 32°. Dies rührt daher, dass das Chlorid, welches dabei entsteht, wasserfrei ist; alles mit dem Sulfate verbundene Wasser, welches bei der Reaction gar nicht betheiligt ist, wird also frei; und sobald dies beendigt ist, befindet sich alles im flüssigen Zustande, mit Ausnahme des Kochsalzniederschlages. Der Vorgang besteht also darin, dass das mit dem festen Sulfate verbundene Wasser in dem Augenblicke, wo es sich von dem Salze trennt, flüssig wird, und die dazu nöthige Wärme seiner Umgebung entzieht, wodurch die Temperaturerniedrigung bewirkt wird.

Der Einfluss der Aenderung des Aggregatzustandes wird noch deutlicher zur Anschauung gebracht, wenn man dieselben Mengen Säure und Sulfat (10 und 16 Thle.) nimmt, vorher auf 33° erwärmt und dann mit einander mischt: wenn hierbei das Sulfat im ungeschmolzenen Zustande angewendet wird, so sinkt die Temperatur unmittelbar auf etwa -8°; war aber das Salz in seinem Krystallwasser geschmolzen, so findet fast gar keine Temperaturveränderung statt; im Uebrigen aber bilden sich in beiden Fällen die gleichen Producte.

Das Kochsalz ist in einer weniger concentrirten Salzsäure nicht vollkommen unlöslich.

Deshalb scheidet sich, wenn man äquivalente Mengen von Säure und Sulfat mischt, im Anfange der Reaction Kochsalz ab, aber in dem Maasse, wie die Reaction fortschreitet, wird die Flüssigkeit an Salzsäure ärmer, und nun löst sich ein entsprechender Theil des Kochsalzes auf. Hierdurch stellt sich zwischen den vier Körpern ein eigenthümlicher Gleichgewichtszustand her, welcher mit der Temperatur und der Concentration der Flüssigkeit variirt. Man beobachtet eine Reihe ähnlicher Erscheinungen bei der Einwirkung von Kochsalz auf Bleisulfat. Die Reaction bleibt unvollkommen und ein Theil des Sulfates entzieht sich der Zersetzung. Man muss also, um alles Sulfat auszunutzen, dafür sorgen, dass die Flüssigkeit nach seiner Umwandlung in Chlorid immer noch ziemlich reich an Salzsäure bleibt; andererseits muss man aber auch wieder einen zu grossen Ueberschuss der Säure vermeiden, weil diese dann die Rolle eines unwirksamen Körpers spielen und die Temperaturerniedrigung beeinträchtigen würde. Das geeignetste Verhältniss ist 16 Thle. Sulfat auf 12 Thle. Säure, wobei man, wie erwähnt, eine Temperaturerniedrigung von etwa 33° erhält.

Aehnliche Vorgänge finden statt bei Gemengen aus Natriumphosphat und Salpetersäure, Natriumsulfat und Salpetersäure, Alaun und Salzsäure, Natriumphosphat und Salzsäure, abgesehen von einigen Besonderheiten, welche hier zu übergehen sind, nur ist zu bemerken, dass die Einwirkung der Salzsäure auf das Natriumphosphat ein bequemes Mittel zur *Darstellung der Phosphorsäure* ist. Es genügt, in eine Lösung von Natriumphosphat einen Strom von Salzsäuregas zu leiten bis zur Sättigung der Flüssigkeit. Nach der Abscheidung des Niederschlages verjagt man aus der klaren Flüssigkeit durch Destillation die Salzsäure, welche zu einer neueren Operation dienen kann; der Rückstand besteht dann aus reiner syrupartiger Phosphorsäure.

Wenn man also ein wasserhaltiges Salz mit einer Säure mischt, so ist die Abkühlung nicht die Folge der Lösung des Salzes, sondern es findet immer eine Wechselzersetzung des Salzes statt im Einklange mit dem Gesetze der grössten Arbeit. Diese Umsetzung ist nur dann vollständig, wenn das neue Salz in der sauren Flüssigkeit unlöslich ist; gewöhnlich wird sie aber durch die umgekehrte Reaction begrenzt. Sie ist von einer Wärmeentwickelung begleitet. Die dabei eintretende beträchtliche Temperaturerniedrigung rührt daher, dass die zur Anwendung gebrachten krystallisirten Substanzen eine grössere Menge von Wasser enthalten, welches an der Reaction keinen Theil nimmt und bei seiner Abscheidung von dem krystallisirten Salze in den flüssigen Zustand übergeht; hierbei wird nicht nur die bei der Umsetzung des Salzes entwickelte Wärme, sondern auch noch aus der Flüssigkeit selbst eine grössere Menge von Wärme absorbirt. (C. r. **90**. 1163–65. [17.*] Mai.)

Berthelot, Ueber *Kältemischungen* aus einer Säure und einem wasserhaltigen Salze. Vf. erklärt sich im Allgemeinen mit der von Ditte in der vorstehenden Mittheilung gegebenen Erklärung einverstanden, hält sie aber für unvollständig und sucht sie deshalb im Folgenden zu ergänzen.

Das Salz $SO_4Na, 10HO$ besitzt, wie man weiss, eine gewisse Dissociationsspannung, d. h. es enthält zugleich wirkliches Salzhydrat, wasserfreies Salz und Wasser, verbunden mit einander zu einem im Gleichgewichte befindlichen Systeme. Kommt es mit einem Körper in Berührung, welcher darauf reagiren kann, z. B. Schwefelsäure, Salzsäure etc., so wirkt dieser zuerst auf die kleine Menge Anhydrid, welche in dem Systeme enthalten ist. Hierdurch wird das ursprüngliche Gleichgewicht gestört und die Regeneration einer neuen Menge Anhydrid bedingt, welches seinerseits sofort von der Säure angegriffen wird u. s. f. bis zu Ende, wie es stets geschieht, wenn neu gebildete Producte nicht so geartet sind, dass sie specielle Gleichgewichte geben, welche die Reaction begrenzen. (Essai de Mec. chim. **2**. 440–44 und 452). Im Allgemeinen: wenn ein Körper dissociirt, d. h. partiell zersetzt wird, so ist es die Energie seiner Composanten und nicht die der Verbindung selbst, von welcher man auszugehen hat. Wird also auf wasserfreies Natriumsulfat. $SO_4Na, 10HO$, eine chemische Wirkung ausgeübt, so trennt sich infolge der Dissociation sein Wasser allmälig, wird flüssig, und dabei wird eine Wärmemenge absorbirt, welche grösser sein kann, als die bei der chemischen Reaction selbst erzeugte. Letztere ist nun zu erklären. Wenn das Sulfat und die Salzsäure in gleichen Aequivalenten gemischt werden, so reagiren sie aufeinander; aber sie geben nicht einfach Chlornatrium u. Schwefelsäure, denn die letzteren beiden könnten zu gleichen Aequivalenten weder im wasserfreien Zustande noch in Lösung neben einander existiren, ohne dass sich Natriumdisulfat und Salzsäure bildet, denn dieser Bildung entspricht das thermische Maximum (Essai **2**. 586 bis 591; 642—47). Hier kommt nur die Reaction auf nassem Wege in Betracht. Man müsste also Disulfat und Chlorid erhalten:

$$2SO_4Na + HCl = S_2O_8NaH + NaCl.$$

Wenn nun nicht eine partielle Zersetzung dieser Producte einträte, so würde die Reaction hier stehen bleiben, wie gross auch der Ueberschuss der Salzsäure wäre. Die Gegenwart des Lösungsmittels veranlasst neue Phänomene, weil sie eine partielle Zersetzung des Natriumdisulfates in neutrales Salz und freie Schwefelsäure bewirkt, welche drei Körper zu

sammen mit dem Wasser ein Gleichgewichtssystem bilden (Essai **2**. 319—23). Die Gesetze dieses Gleichgewichtes hängen von den relativen Mengen der vier Composanten ab, nach denselben Principien der chemischen Statik, welche für die Aether, die Salze mit schwachen Säuren etc. gelten. Die Sache würde sehr einfach sein, wenn man nur Disulfat hätte; durch die Gegenwart des Kochsalzes aber wird sie complicirter. Denn die durch Dissociation des Disulfates frei gewordene Schwefelsäure reagirt auf das Chlornatrium u. regenerirt eine gewisse Menge Disulfat unter Abscheidung von Salzsäure. Das Ganze bildet zuletzt ein Gleichgewichtssystem mit sechs Componenten (Wasser, Salzsäure, Schwefelsäure, Chlornatrium, Sulfat und Disulfat), welche gegenseitig auf einander einwirken. Der Vf. hat die Existenz eines solchen Gleichgewichtes und die Gesetze seiner Schwankungen durch zahlreiche Versuche bewiesen (a. a. O. **2**. 642 und 647.)

So ist der Vorgang, wenn alle sechs Componenten gelöst bleiben; wenn aber eine davon als unlöslich ausgeschieden wird, so kann das Gleichgewicht nicht mehr bestehen. Dies ist der Fall, wenn man das Sulfat mit überschüssiger wässeriger Salzsäure mischt, welche so concentrirt ist, dass das Chlornatrium darin nicht gelöst bleiben kann: es scheidet sich aus, das Sulfat wird sofort von der überschüssigen Salzsäure angegriffen, partiell in Disulfat, Schwefelsäure und Chlornatrium verwandelt und hierdurch ein neues Gleichgewichtssystem gebildet. Aber auch dieses hat keinen Bestand, weil das NaCl sich wiederum ausscheidet u. s. f., bis alles Sulfat zersetzt ist, für den Fall der vollkommenen Unlöslichkeit des NaCl. Dieser Fall kann aber nur dann eintreten, wenn man einen genügenden Ueberschuss von sehr concentrirter Salzsäure anwendet, so dass diese nur so viel Wasser findet, als nöthig ist, um ein bestimmtes Hydrat zu bilden, welches nahezu der Zusammensetzung HCl + 13 bis 16HO entspricht; ein Hydrat, in welchem die wasserfreie Säure eine nicht mehr wahrnehmbare Dissociationsspannung besitzt (a. a. O. **2**. 149—54). In der That ist in diesem Hydrate das NaCl so gut wie unlöslich.

Diese Erörterungen gelten nicht nur für Gemenge aus Sulfat und Salzsäure, sondern auch aus demselben Salze und Salpetersäure und anderen Säuren, ebenso aus Natriumphosphat oder jedem anderen wasserhaltigen Salze mit Säuren, Basen oder anderen Salzen. Für Phosphat insbesondere ist die Erklärung noch einfacher; denn das drei-, zwei- und einbasische Phosphat werden in wässeriger Lösung durch verdünnte Salzsäure fast vollständig zersetzt (Barth und Louguinine, a. a. O. **2**. 653—54). Ditte bestätigt dieses Resultat, aber mit der Differenz, dass er mit conc. Salzsäure die Fällung des Chlornatriums bewirkte.

Die Vorgänge in Kältemischungen aus wasserhaltigen Salzen mit Säuren, Basen oder anderen Salzen sind also das Resultat des Zusammenwirkens chemischer mit fremden Energien. Die chemischen Energien wirken conform mit dem Principe der grössten Arbeit, um eine erste exothermische Reaction hervorzubringen, von der alle übrigen die Folge sind. Die calorischen Energien interveniren dann im umgekehrten Sinne, um eine Wärmeabsorption zu bewirken unter der vierfachen Form der Dissociation (Natriumsulfathydrat), der Desaggregation durch das Lösungsmittel (Gleichgewicht zwischen Disulfat u. Wasser), der Lösung (welche in dem vorliegenden Falle nur eine intermediäre Rolle spielt), und endlich der Verflüssigung (Krystallwasser). Diese Erklärung hält der Vf. für die richtige. (C. r. **90**. 1191—95. [24.*] Mai).

Julius Thomsen, *Verbrennungswärme des Schwefels.* Favre und Silbermann fanden für 32 g Schwefel: 71040 cal, Berthelot (1877) 69100 cal. Vf. fand (S,O_2) für rhombischen Schwefel = 71080, für monoklinischen 71720 cal; demnach wäre die B.'sche Zahl um 2,7 p. c. zu niedrig. (Ber. Chem. Ges. **13**. 959—61. 24. Mai. Kopenhagen.)

Julius Thomsen, Die *Bildungswärme der Salpetersäure, der salpetrigen Säure, des Stickstoffdioxydes, des Stickoxydes, des Stickoxyduls und des Ammoniaks, sowie der Ammoniaksalze und der Nitrate.* Der Gang der vorliegenden Untersuchung ist der folgende: Stickoxyd wird durch gasförmigen Sauerstoff zu Stickstoffdioxyd oxydirt; das gebildete gasförmige Product wird durch Wasser absorbirt und in salpetrige Säure und Salpetersäure zersetzt, die entstandene Lösung alsdann theils durch Chlor, theils durch übermangansaures Kali zu Salpetersäure oxydirt. Die Wärmetönungen aller dieser Processe wurden gemessen und aus denselben die Bildungswärme der salpetrigen Säure, des Stickstoffdioxydes und der Salpetersäure berechnet, indem diese Körper aus Stickoxyd als Radical gebildet gedacht werden. Die Bildungswärme des Stickoxydes wird durch Zersetzung des Ammoniumnitrites bei höherer Temperatur ermittelt, diejenige des Stickstoffoxyduls durch Zersetzung desselben durch Wasserstoff, und schliesslich die Bildungswärme des Ammoniaks durch Verbrennung mittels Sauerstoff gemessen. Im ersten Theile seiner Arbeit beschreibt der Verf. das Calorimeter und die übrigen zu den Versuchen benutzten Vorrichtungen. Hierauf werden wir bei einer späteren Gelegenheit zurückkommen.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind folgende:

	Reaction.	Wärme-tönung.	Erklärungen.
a	(N_2, H_4, O_2)	64950c	Bildung von Ammoniumnitrit aus den Elementen.
b	(N_2O_2, O_2)	39140	Bildung von dampfförmigem Stickstoffdioxyd aus Stickoxyd und Sauerstoff.
c	(N_2O_4, Aq)	15510	Absorption von Stickstoffdioxyd durch Wasser.
d	(N_2O_4Aq, O)	18320	Oxydation einer wässerigen Lösung von Stickstoffdioxyd durch Sauerstoff.
e	(N_2, O)	—18315	Bildung von Stickstoffoxydul aus den Elementen.
f	(N, H_3)	+11890	Bildung von Ammoniak aus den Elementen.

Die gewonnenen Resultate können nun folgendermassen zur Berechnung der Bildungswärme der Oxyde und Säuren des Stickstoffes benutzt werden.

1. *Salpetersäure.* Aus den Werthen *b*, *c* und *d* folgt die Wärmetönung bei der Bildung von Salpetersäure in wässeriger Lösung aus Stickstoffoxyd und Sauerstoff; sie wird die Summe der drei Werthe, denn es ist

$$(N_2O_2, O_2) + (N_2O_4, Aq) + (N_2O_4Aq, O) = (N_2O_2, O_3, Aq).$$

Nach dem in der Tafel enthaltenen Werthe wird dann

$$(N_2O_2, O_3, Aq) = 72970\,c.$$

Die Reaction bei der Absorption des Stickstoffdioxydes durch Wasser kann in verschiedener Art aufgefasst werden, aber die resultirende Wärmetönung für die Bildung der Salpetersäure ist unabhängig von jeder Hypothese; etwas anders verhält es sich, wenn man aus den Werthen *b*, *c* und *d* die Bildungswärme der salpetrigen Säure berechnen will.

2. *Salpetrige Säure.* Bei der Absorption von Stickstoffdioxyd in Wasser könnte der Process auf zweierlei Art verlaufen; einerseits nach der Formel

$$2N_2O_4 + Aq = N_2O_5Aq + N_2O_3Aq,$$

indem sich Salpetersäure und salpetrige Säure bildete; andererseits nach der Formel

$$3N_2O_4 + Aq = N_2O_2 + 2N_2O_5Aq,$$

wenn die Producte Stickoxyd und Salpetersäure wären.

Es lässt sich nun beweisen, dass der letztgenannte Process nicht in verdünnten Lösungen, wie sie bei den calorimetrischen Versuchen benutzt worden sind, stattfinden kann. Die letzte Reaction würde nämlich der folgenden Wärmetönung entsprechen:

$$3(N_2O_4, Aq) = -(N_2O_2, O_2) + 2(N_2O_4, O, Aq);$$

da nun aber

$$(N_2O_4, O, Aq) = (N_2O_4, Aq) + (N_2O_4Aq, O),$$

so würde durch Combinirung dieser beiden Gleichungen die folgende entstehen:

$$(N_2O_2, O_2) + (N_2O_4, Aq) = 2(N_2O_4Aq, O),$$

d. h. $b + c = 2d.$

Nun ist aber $b + c = 54650c$, während $2d = 36640c$, und die Gleichung $b + c = 2d$ ist demnach nicht befriedigt; es folgt daraus, dass die Zersetzung nicht die supponirte sein kann, und dass demnach die Zersetzung von Stickstoffdioxyd bei der Gegenwart einer grösseren Wassermenge Salpetersäure und salpetrige Säure liefert; d. h. dass

$$2N_2O_4Aq = N_2O_5Aq + N_2O_3Aq.$$

Die Wärmetönung wird für diese Reaction:

$$2(N_2O_4, Aq) = -2(N_2O_2, O_2) + (N_2O_2, O_3, Aq) + (N_2O_2, O, Aq),$$

und für das letzte Glied der rechten Seite der Gleichung erhält man den Werth:

$$(N_2O_2, O, Aq) = 2.b + 2.c - (N_2O_2, O_3, Aq) = 36330c,$$

wenn wir für (N_2O_2, O_3, Aq) den oben gefundenen Werth 72970c benutzen. Die Wärmetönung bei der Bildung von wässeriger salpetriger Säure aus Stickstoffoxyd und Sauerstoff ist deshalb

$$(N_2O_2, O, Aq) = 36330c.$$

Nun ist ferner

$$(N_2O_2, O, Aq) + (H_2, O) = 2(NO, O, H, Aq),$$

und die Wärmetönung bei der Bildung von Salpetrigsäurehydrat in wässeriger Lösung wird, indem $(H_2, O) = 68360c$,

$$(NO, O, H, Aq) = 52345c.$$

3. *Stickoxyd.* Die Wärmetönung bei der Bildung des Ammoniumnitrites aus den Elementen ist nach der Tafel *a* = 64950c, gleichgültig, ob die Verbindung direct oder indirect geschieht; man kann demnach die folgende Gleichung bilden:

$$(N_2,H_4,O_2) + (N_2H_4O_2,Aq) = (N,H_3,Aq) + (N,O_2,H,Aq) + (NH_3Aq),NO_2HAq),$$

und aus derselben das noch unbekannte Glied (N,O_2,H,Aq) berechnen. Es ist

$$\left.\begin{array}{r} (N_2,H_4,O_2) = 64950c \\ (N,H_3,Aq) = 20330 \end{array}\right\} \text{Thomsen,}$$

$$\left.\begin{array}{r} (N_2H_4O_2,Aq) = -4750 \\ (NH_3Aq,NO_2HAq) = +9100 \end{array}\right\} \text{Berthelot,}$$

und mit diesen Werthen giebt die obige Gleichung:

$$(N,O_2,H,Aq) = 30770c.$$

Da nun ferner

$$(N,O_2,H,Aq) = (N,O) + (NO,O,H,Aq),$$

und da man für das letzte Glied oben 52345c findet, so wird die Bildungswärme des Stickoxydes

$$(N,O) = -21575c.$$

Dieser Werth, mit den oben berechneten combinirt, giebt alsdann die Wärme bei der Bildung der Oxyde und Säuren des Stickstoffes:

Reaction	Wärme-tönung	Erklärungen
(N_2, O)	— 18320c	Gasförmige Producte
(N_2, O_2)	— 43150	
(N_2, O_4)	— 4010	
(N_2, O_3, Aq)	— 6820	Wässerige Lösungen
(N_2, O_4, Aq)	+ 11500	
(N_2, O_5, Aq)	+ 29820	

Da die 5 letzten Werthe theilweise auf die Wärmetönung bei der Zersetzung des Ammoniumnitrites in Stickstoff und Wasser fussen, und da die Messung dieses Werthes durch den Vf. von derjenigen Berthelot's um 8630c differirt, werden des Letzteren Angaben für diese Reactionen um etwa das Doppelte dieser Differenz von denen des Vf's. abweichen.

Tabellarische Zusammenstellung der Bildungswärme der Oxyde und Säuren des Stickstoffes, der Ammoniaksalze und der Nitrate.

1. *Oxyde und Säuren des Stickstoffes.*

	Reaction.	Wärme-tönung.	Erklärungen.
Stickstoffoxydul	(N_2, O)	— 18320c	
	(N, NO)	+ 3255	
	$(N_2O, 2H_2O)$	— 30260	Product: $NH_4.NO_3$
Stickoxyd	(N,O)	— 21575	
	(N_2O,O)	— 24830	Product: 2NO
Salpetrige Säure	(N_2, O_3, Aq)	— 6820	
	(N_2O_2,O,Aq)	+ 36330	Aus Stickoxyd geb.
	(N, O_2, H, Aq)	+ 30770	
	(NO, O, H, Aq)	+ 52345	Aus Stickoxyd geb.
	$(N_2, 2H_2O)$	— 71770	Product: $NH_4.NO_2$
Stickstoffdioxyd	(N, O_2)	— 2005	Product dampfförmig
	(NO, O)	+ 19570	Aus Stickoxyd geb.
	(NO_2, Aq)	+ 7755	Absorptionswärme
Salpetersäure	(N_2, O_5, Aq)	+ 29820	Bildung von N_2O_5 in wässerig. Lösung aus N_2, N_2O, N_2O_2 und N_2O_4
	(N_2O, O_4, Aq)	+ 48140	
	(N_2O_2, O_3, Aq)	+ 72970	
	(N_2O_4, O, Aq)	+ 33830	
	(N, O_3, H)	+ 41510	Bildung des Hydrates NO_3H aus N, NO und NO_2
	(NO, O_2, H)	+ 63085	
	(NO_2, O, H)	+ 43515	
	(N_2O_4, O, H_2O)	+ 18670	

	Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
Salpetersäure	(NO_3H, Aq)	+ 7580 c	Lösungsw. d. Hydr.
	(N, O_3, H, Aq)	+ 49090	Bildung des Hydrates NO_3H in wässeriger Lösung aus N, NO, NO_2 und NO_2HAq.
	(NO, O_2, H, Aq)	+ 70665	
	(NO_2, O, H, Aq)	+ 51095	
	(NO_2HAq, O)	+ 18320	

2. Ammoniak und Ammoniaksalze.

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
(N, H_3)	11890 c	Gasförmiges Product
(NH_3, Aq)	8440	Lösungswärme
(N, H_3, Aq)	20330	Bildung in wässeriger Lösung
$(2 NH_3Aq), SO_4H_2Aq)$	28150	Neutralisationswärme der Ammoniaklösung
(NH_3Aq, SO_4H_2Aq)	13370	
(NH_3Aq, NO_3HAq)	12320	
$(NH_3Aq, HClAq)$	12270	
(NH_3Aq, H_2SAq)	6190	
$(2 NH_3, H_2SO_4)$	65250	Bildung krystallisirter Ammoniaksalze aus gasförmigem Ammoniak u. Säurehydrate oder Wasserstoffsäuren
(NH_3, HNO_3)	34660	
(NH_3, HCl)	41910	
(NH_3, HBr)	45030	
(NH_3, HJ)	43460	
(NH_3, H_2S)	22630	
(N_2, H_4, O_3)	88060	Bildung krystallisirter Ammoniaksalze aus den Elementen.
(N_2, H_4, O_2)	64950	
(N, H_4, Cl)	75800	
(N, H_4, Cr)	65360	
(N, H_4, J)	49310	
(N, H_5, S)	39030	

3. Nitrate.

(K, N, O_3)	119480c	Bildung von wasserfreien Nitraten aus den Elementen
(Na, N, O_3)	111250	
(Li, N, O_3)	111620	
(Tl, N, O_3)	58150	
(Ag, N, O_3)	28740	
(Ba, N_2, O_6)	225740	
(Sr, N_2, O_6)	219850	
(Ca, N_2, O_6)	203230	
(Pb, N_2, O_6)	105500	

Die Wärmetönung bei der Bildung der Nitrate nach der Formel (R, O_2, N_2O_4), sowie die Lösungswärme dieser Salze hat Verf. in der auf S. 196 besprochenen Abhandlung unter Nr. 11 gegeben, welche wir hier nachtragen:

Reaction	Wärmetönung	Lösungswärme des Salzes
(K_2, O_2, N_2O_4)	242960c	—17040c
(Na_2, O_2, N_2O_4)	226500	—10060
(Li_2, O_2, N_2O_4)	227240	+ 600
$(N_2H_8, H_2, O_2, N_2O_4)$	156350	—12640
(Tl_2, O_2, N_2O_4)	120300	—19940
(Ag_2, O_2, N_2O_4)	61480	—10880
(Ba, O_2, N_2O_4)	229750	— 9400
(Sr, O_2, N_2O_4)	223860	— 4620

Reaction	Wärmetönung	Lösungswärme des Salzes
(Ca, O_2, N_2O_4)	207240c	+ 3950c
(Pb, O_2, N_2O_4)	109510	— 7610
$(Sr, O_2, N_2O_4, 4H_2O)$	231510	—12300
$(Ca, O_2, N_2O_4, 4H_2O)$	218440	— 7250
$(Cd, O_2, N_2O_4, 4H_2O)$	124870	— 5040
$(Mg, O_2, N_2O_4, 6H_2O)$	214530	— 4220
$(Zn, O_2, N_2O_4, 6H_2O)$	142180	— 5840
$(Ni, O_2, N_2O_4, 6H_2O)$	124720	— 7470
$(Co, O_2, N_2O_4, 6H_2O)$	123330	— 4960
$(Cu, O_2, N_2O_4, 6H_2O)$	96950	—10710

Bezüglich der Neutralisationswärme der Salpetersäure ist aus derselben Abhandlung folgendes zu ergänzen.

R	Reaction R, N_2O_5Aq	R	Reaction R, N_2O_5Aq
2KOHAq	27540c	ZnO_2H_2	19830c
2NaOHAq	27360	CuO_2H_2	14890
2TlOHAq	27380	CuO	15250
BaO_2H_2Aq	28260	PbO	17770
MgO_2H_2	27520	HgO	6660
$2NH_3Aq$	24640	Hg_2O	5790
CdO_2H_2	20320	Ag_2O	10880

(Journ. f. pr. Chem. [N. F.] **21.** 449—478. 19. Mai. [März.] Kopenhagen.)

Sarrau und **Vielle**, *Explosionsgase einiger Sprengmittel in geschlossenen Räumen.* 1. Da frühere Versuche gezeigt haben, dass die Zersetzungsproducte je nach dem Drucke, unter dem sie sich bilden, verschieden sind, so haben die Verff. bei ihren Versuchen den letzteren variirt und jedes Mal bestimmt. Für *Schiessbaumwolle* wurden folgende Resultate erhalten: 1 Aeq. $C_{48}H_{29}N_{11}O_{84}$ gab (alte Formeln):

bei 0,010 Dichte $33CO + 15CO_2 + 8H + 11N + 21HO$
bei 0,023 Dichte $30CO + 18CO_2 + 11H + 11N + 18HO$
bei 0,200 Dichte $27CO + 21CO_2 + 14H + 11N + 15HO$
bei 0,200 Dichte $26CO + 22CO_2 + 15H + 11N + 14HO$

Mit zunehmender Dichte steigt also die Menge der CO_2 im Verhältnisse zu der von CO und die Zersetzung strebt folgender Gleichung zu:

$$C_{48}H_{29}N_{11}O_{84} = 24CO + 24CO_2 + 17H + 11N + 12HO.$$

Durch Zusatz von Salpeter wird eine vollständigere Verbrennung erzielt. Zwar tritt bei schwachen Spannungen immer noch CO auf, bei einer Dichte von 0,3 aber und darüber erfolgt die Zersetzung nach der Gleichung

$$C_{48}H_{29}N_{11}O_{84} + 12NO_5KO = 36CO_2 + 23N + 19O + 29HO + 12CO_2KO.$$

Ein Gemenge von Schiessbaumwolle und salpetersaurem Ammoniak verbrennt, selbst bei sehr schwachen Spannungen, vollständig nach:

$$C_{48}H_{29}N_{11}O_{84} + 22NO_5H,NH_3 = 48CO_2 + 55N + 117HO + 3O.$$

Nitroglycerin zersetzt sich, wie die Analyse zeigt, nach

$$C_6H_5N_3O_{18} = 6CO + 3N + O + 5HO.$$

Schliesslich geben die Vff. folgende Zusammenstellung der Gasmengen (in Litern), welche durch die Explosion von 1 k Substanz frei werden:

Substanz	CO	CO_2	H	N	O	C_2H_4	HS	Sum.
Schiessbaumwolle . .	234	234	166	107	—	—	—	741 l
Schiessbaumwolle u. Salpeter	—	171	—	109	45	—	—	325
Schiessb. u. salpeters. Ammoniak	—	184	—	211	6	—	—	401
Nitroglycerin . . .	—	295	—	147	25	—	—	467
Schiesspulver . . .	64	150	4	65	—	4	17	304

II. Fand die Explosion bei einem Drucke von nahezu 1 Atm. statt, so erhielt man folgende Gasmengen:

Substanz	NO_2	CO	CO_2	H	N	C_2H_4	Sum.
Schiessbaumwolle	139	237	104	45	33	7	565 1
„ mit Salpeter .	71	58	57	3	7	—	196
Schiessb. mit salpeters. Ammoniak	122	65	103	12	112	—	414
Nitroglycerin	218	162	58	7	6	1	452

Unter diesen Umständen treten unter den Zersetzungsproducten also immer erhebliche Mengen von Nitroglycerin auf. (C. r. **90**. 1058—60. [3.*] Mai; 1112—13. [10.*] Mai. Paris.) —

4. Organische Chemie.

Hans Jahn. Studien über die *Zerlegung einfacher organischer Verbindungen durch Zinkstaub.* I. Mitth. (Ber. Chem. Ges. **13**. 983—90; C.-Bl. 1880. 323.)

W. Staedel und **Hahn**, *Dampftensionen halogensubstituirter Aethane.* Die Regelmässigkeiten der Siedepunktsdifferenzen treten bei höherem Druck (bis 1060 mm) schärfer hervor. — Die Zunahme der Tension mit steigender Temperatur hängt nicht nur vom Moleculargewicht, sondern auch von der Constitution der Verbindungen ab. Zur Steigerung der Tension der symmetrisch constituirten Isomeren um eine bestimmte Grösse ist eine grössere Temperaturerhöhung erforderlich, als für die unsymmetrischen. Nimmt man den Durchschnitt der Tensionszuwächse für 1° C. zwischen den Drucken von ca. 400—1060 mm. so erhält man:

Aethylchlorid . .	26,20 mm	—	
Aethylidenchlorid	23,56 „	Aethylenchlorid .	21,74 mm
Trichloräthan -α .	21,60 „	Trichloräthan -β .	20,16 „
Tetrachloräthan -α	18,91 „	Tetrachloräthan -β	18,78 „
Pentachloräthan .	17,87 „	—	

(Ber. Chem. Ges. **13**. 839—41. 10. Mai. [März.] Tübingen.)

A. Destrem, *Verbindungen der Alkohole mit Baryt und Kalk.* Nach Berthelot verbindet sich der gewöhnliche Alkohol nach längerer Berührung mit Kalk und Baryt, aber die Verbindung erfordert eine sehr lange Zeit. Weit rascher erfolgt sie, wenn man in geschlossenen Röhren auf 150—175° erhitzt. Vf. hat die Methode auf mehrere Alkohole angewendet und überall mit Erfolg. In der vorliegenden Mittheilung macht er einige Angaben über die Zersetzung dieser Producte durch die Wärme. *Baryt-Aethylalkohol* giebt bei 300° Aethylen und Wasserstoff in fast gleichen Volumen, *Baryt-Amylalkohol* Amylen und Wasserstoff. Ganz analog verhalten sich die andern primären Alkohole: es entsteht immer ein Gemenge zu gleichen Volumen aus Wasserstoff und $C_n H_{2n}$. — Die entsprechenden Kalk-Alkohole geben als gasförmiges Zersetzungsproduct nur Wasserstoff und als Destillat eine Flüssigkeit, leichter als Wasser, von aromatischem Geruch: Wird trocknes *Glycerin* mit Kalk zu einem dicken Brei angerührt und auf 50° erhitzt, so wird das Gemenge erst flüssig und dann fest unter beträchtlicher Wärmeentwickelung; zuletzt zerfällt die Masse zu einem körnigen Pulver unter bedeutender Volumvermehrung; der Kalk ist gewissermassen in Glycerin „gelöscht". Hierbei entwickelt sich etwas Wasserdampf. In der Wärme zersetzt sich diese Verbindung in Wasser, Wasserstoff, Kohlensäure und eine Flüssigkeit, leichter als Wasser, welche bei der Destillation zwischen 75° und 210° übergeht. Sie wurde in Fractionen von 15° zu 15° zerlegt; eine weitere Trennung konnte wegen Mangel an Material nicht vorgenommen werden. Alle Fractionen verbinden sich direct mit Natrium zu einer gelatinösen Masse; sie verbinden sich auch mit Baryt und Brom; mit Jodphosphor destillirt, geben sie ein Jodür, welches mit Silberacetat behandelt in einen Essigäther übergeht. Hieraus lässt sich schliessen, dass die Bestandtheile dieser Fractionen die Eigenschaften ungesättigter Alkohole besitzen. Die Analyse der Fraction 160—170, welche sich in verhältnissmässig grösster Menge zu bilden scheint, gab: 77,02 C, 12,35 H und 10,63 O. was annähernd der Formel $C_{10}H_{20}O$ entspricht. Was die Bildungsweise dieser Körper entspricht, so kann man annehmen, dass dabei 1, 2, 3, 4 . . .n Moleküle in Wirksamkeit treten:

$$C_3H_8O_3 = C_2H_4O + CO_2 + O$$
$$2\,C_3H_8O_3 = C_4H_8O + 2\,CO_2 + 6\,H + H_2O$$
$$3\,C_3H_8O_3 = C_6H_{12}O + 3\,CO_2 + 8\,H + 2\,N_2O$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$n\,C_3H_8O_3 = C_{2n}H_{2n}O + n\,CO_2 + (2n + 2)H + (n-1)H_2O$$

Diese Gleichungen geben über die Entstehung der homologen Glieder der Reihe $C_n H_{2n}O$ und zugleich über die Bildung der Nebenproducte Aufschluss. (C. r. **90**. 1213—15. 24. Mai.)

Armand Bertrand, Ueber eine *Verbindung des Titantetrachlorids mit Acetylchlorid.* Mischt man $TiCl_4$ mit C_2H_3OCl, so erhält man sofort einen Niederschlag von kleinen gelben Krystallblättchen; die Mutterlauge giebt auf weiteren Zusatz von C_2H_3OCl eine neue Menge derselben Krystalle, welche beim Stehen über Nacht beträchtlich an Grösse zunehmen. Es sind gelbe, durchsichtige vollkommen regelmässige Octaeder, welche sich in trockner Luft gut aufbewahren lassen, in feuchter Luft aber dichte Wolken von Salzsäuredämpfen ausstossen; Schmelzp. 25—30° löslich in Schwefelkohlenstoff; zersetzen sich beim Destilliren in $TiCl_4$ und C_2H_3OCl, mit Wasser nach Art ihrer beiden Componenten, und geben mit Alkalien ein alkalisches Chlorid, ein desgl. Acetat, Titansäure in Wasser. Diese Reaction wurde zur Analyse benutzt, welche die Formel, $[C_2H_3OCl + TiCl_4]$ ergab. (Bull. Par. [N. S.] **33**. 403—5. 5. Mai. Paris, Soc. Chim.)

Rudolf Fittig, Notiz über *neue Lactone.* Dem vor Kurzem (Ann. 200. 22) beschriebenen *Oxyisocapronsäurelacton* reihen sich drei neue, derselben Gruppe zugehörige an: das der *normalen Capronsäure* $CH_3-CH_2-CH<{CH_2-CH_2 \atop O\text{———}CO}>$ (**Landsberg**), der *normalen Valeriansäure* $CH_3-CH<{CH_2-CH_2 \atop O\text{—}\;\;CO}>$ (**Messerschmidt**) und der mit der Terebinsäure homologen *Terpenylsäure* (**Amthor**). (Ber. Chem. Ges. **13**. 955—56. 20. [1.] Mai Strassburg.)

F. Masino, Ueber *Derivate der Myristinsäure.* (Lieb. Ann. **202**. 172—79. C.-Bl. 1880. 324.)

P. Melikoff, *Constitution der flüssigen Chlormilchsäure* und *Oxyakrylsäure* (*Glycidsäure*). Jene ist Chlorhydrakrylsäure- oder α-Chlormilchsäure, $CH_2.OH-CHCl-COOH$ (was aus ihrem Verhalten gegen Zn und Schwefelsäure folgt); aus ihr entsteht die Oxyakrylsäure nach: $CH_2.OH-CHCl-COOH + 2KHO = CH_2/O\backslash CH-COOK + 2H_2O + KCl$ und geht durch Addition von HCl leicht in β-Chlormilchsäure über:

$$CH_2/O\backslash CH-COOH + HC = CH_2Cl-CH.OH-COOH;$$

sie ist das erste innere Anhydrid der Glycerinsäure, und deshalb nennt sie Vf. (nicht mit ERLENMEYER Oxypropionsäure, sondern) Glycidsäure. (Ber. Chem. Ges. **13**. 956—58. 24. [3.] Mai Odessa.)

P. Melikoff, Ueber *β-Brommilchsäure.* Diese wird aus Oxyakrylsäure (Glycidsäure) durch Addition von HBr gebildet ähnlich, wie β-Chlormilchsäure durch Addition von HCl; s. vor. Not. (Ber. Chem. Ges. **13**. 950. 24. [3.] Mai. Odessa.)

Albert Atterberg, Ueber das wahrscheinliche *Vorkommen von Furfuran* (*Tetraphenol*) und einem Homologen derselben unter den Producten der trockenen Destillation des Holzes. Vor einiger Zeit hat Vf. aus dem bei trockener Destillation kienigen Fichtenholzes gewonnenem Holzöle zwei Terpene, Australen und Sylvestren erhalten. Der bei dieser Destillation gewonnene Vorlauf wurde nachträglich untersucht, und Vf. konnte ein Product isoliren, welches seinem Verhalten nach als ein durch Valerylen verunreinigtes Furfuran C_4H_4O angesehen werden muss. Aus dem nächsten Antheil des Vorlaufes (59—65°) konnte eine Verbindung C_5H_6O gewonnen werden, welche sich ihren Eigenschaften nach als das nächste Homologe des Furfurans erwies und vom Vf. *Sylvan* (aus dem Theer von Pinus sylvestris) genannt wurde. Derselbe stellt folgende Beziehungen auf:

C_4H_4	Furfuran
$C_4H_3.CH_3$ . . .	Sylvan
$C_4H_3.COH$.	Furfurol und Fucusol
$C_4H_3O.CO.OH$.	Pyroschleimsäure und Pyrokomensäure
$C_4H_2O.(CO.OH)_2$	Komensäure, Pyromekonsäure und Dehydroschleimsäure
$C_4HO.(CO.OH)_3$	Mekonsäure.

Das Sylvan entspricht dem von CIAMICIAN und WEIDEL dargestellten Homopyrrol, wie das Furfuran dem Pyrrol entspricht. (Ber. Chem. Ges. **13**. 879—83. 10. Mai. [April.] Kalmar.)

A. Bertrand, *Gefahrlose Darstellung des Salpetrigsäure-Amyläthers.* In einem mit Kühlrohr versehenen Ballon mischt man käufliches Natriumnitrit, Amylalkohol und Salzsäure. Anfangs findet keine Einwirkung statt; nach einer halben Stunde aber erhitzt sich

die Masse allmälig, wobei der Aether übergeht. Man wäscht ihn zur Beseitigung der Salzsäure mit Wasser und rectificirt. Hierbei zersetzt sich ein Theil, weshalb man mit etwas Kalilauge neutralisirt und über Chlorcalcium trocknet. (Journ. Pharm. Chim. [5.] 1. 433. Mai.)

A. Lipp, Ueber einige *Derivate des Isobutylaldehyds*. Dieses mit Ammoniak reagirt nach der Gleichung

$$7C_4H_8O + 6NH_3 = (C_4H_8)_7ON_6H_6 + 6H_2O.$$

Der neue Körper ist krystallinisch, schmilzt bei 31—32°, giebt bei der trockenen Destillation Ammoniak und eine ammoniakalisch scharf riechende Verbindung, $C_8H_{15}N$, und mit Blausäure: *Amidoisovaleronitril* und *Hydroxyisovaleronitril:*

$$(C_4H_8)_7ON_6H_6 + 7HCN = 6C_4H_8NH_2CN + C_4H_8OHCN,$$

zugleich mit *Imidoisovaleronitril* als Zersetzungsproduct des Amidonitrils:

$$2. C_3H_7-CHNH_2-CN = {}^{C_3H_7}_{CN}{>}CH-NH-CH{<}^{C_3H_7}_{CN} + NH_3.$$

Hydroxyisovaleronitril wird auch bei Einwirkung von Isobutylaldehyd mit Blausäure gebildet:

$$^{CH_3}_{CH_3}{>}CH-COH + HCN = {}^{CH_3}_{CH_3}{>}CH-CHOH-CN.$$

(Ber. Chem. Ges. **13**. 905—8. 10. Mai. [26. April.] München. Erlenmeyer's Labor.)

Chichester A. Bell, *Einwirkung von Zinkstaub auf Succinimid.* Mischt man beide in einer Retorte und destillirt, so erhält man eine alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche zum Theil aus Pyrrol besteht. Diese Umwandlung erfolgt durch Entziehung des Sauerstoff und Umlagerung des H von dem einen zu einem andern C-Atome:

$$\text{Succinimid: } {}^{H_2C-CO}_{H_2C-CO}{>}NH; \text{ Pyrrol: } {}^{HC=CH}_{H=CH}{>}NH.$$

Mit Aethylsuccinimid erhielt man Aethylpyrrol. Ferner entsteht Pyrrol beim Leiten von Succinimiddampf mit H über erhitzten Pt-schwamm. (Ber. Chem. Ges. **13**. 877 bis 888. 10. Mai. [17. April.] London. Univers. College.)

Eug. Demarçay, Darstellung des *Acetonitril.* Acetamid giebt beim Destilliren Ammoniak und eine wässerige Flüssigkeit, welche beim Rectificiren zuerst Ammoniak, Wasser und Acetonitril später noch geringe Mengen Essigsäure liefert. Das Acetamid spaltet sich also, etwas über seinen Siedep. erhitzt, in Acetonitril und Wasser, welches letztere eine kleine Menge des Amides in Ammoniak und Essigsäure umwandelt. Dies Verhalten bietet einen bequemen Weg zur Darstellung des Acetonitrils dar. Man setzt dem Acetamid etwas krystallisirbare Essigsäure zu und erhitzt lebhaft in einem Kolben des mit einem Bel-Henninger'schen (Linnemann'schen) Aufsatz versehen ist. Letzterer muss lang genug sein, dass kein Acetamid entweicht: 4 bis 5 Kugeln genügen. Das Destillat wird mit Kaliumcarbonat getrocknet, wodurch zugleich die Essigsäure beseitigt wird und besteht aus einem Acetonitril. Die vollständige Zersetzung dauert allerdings ziemlich lange: Zur Zersetzung von 500 g muss man eine Woche lang Tag und Nacht erhitzen; dagegen ist die Ausbeute theoretisch und das Product sehr rein. (Bull. Par. **33**. 456—57. 20. Mai. Paris. Soc. Chim.)

E. Salkowski, Verhalten des *Rohrzuckers zu Silberoxyd.* Rohrzucker wirkt bekanntlich auf Metalloxyde wenig ein: auch aus ammoniakalischer Silberlösung wird beim Erwärmen kein metallisches Silber abgeschieden. Dagegen erhält man auch mit Rohrzucker die schönsten Silberspiegel, wenn man etwas Natronlauge hinzusetzt. Eine Inversion erleidet der Rohrzucker durch Alkalien nicht, er wirkt also wohl als solcher resp. durch die bei der Einwirkung des Alkalis entstehenden Zersetzungsproducte. Man könnte z. B. an das von Hoppe-Seyler (1871) aus Traubenzucker durch Einwirkung von Alkali erhaltene Brenzcatechin denken. Dasselbe Verhalten zeigt der Mannit und die Glukoside (Salicin und Amygdalin). Uebrigens wird auch beim Traubenzucker durch Natronzusatz die Reaction sehr befördert. Die Producte der Reaction, die unter Umständen zur Characterisirung des Rohrzuckers mit verwerthet werden kann, sollen noch untersucht werden. (Z. f. physiol. Chem. **4**. 133—34. 2. März. [23. Dec. 1879.] Berlin.)

Georg Ledderhose, Ueber *Glykosamin.* Für das *Chitin*, dessen Spaltungsproduct das salzsaure Glykosamin ist (**78**. 694) fand Vf. jetzt die Formel $C_{15}H_{26}N_2O_{10}$, und die Spaltung desselben kann nur so aufgefasst werden, dass unter Aufnahme von 6 Mol. H_2O aus 2 Mol. Chitin 3 Mol. Essigsäure und 4 Mol. Glykosamin entstehen. Die Constitution des letzteren kann wie Vf. bereits in einer früheren Mittheilung (**76**. 722) dargethan hat, am besten durch die Formel $COH.(CH.OH)_4.CH_2.NH_2 + HCl$ ausgedrückt werden. Ueber die Darstellung wird Folgendes bemerkt. Die Hummertheile werden zuerst mit verdünnter Salzsäure extrahirt, zerschnitten und mit conc. HCl erwärmt, bis sich an der Oberfläche desselben eine reichliche krystallinische Ausscheidung zeigt; durch rasche Abkühlung kry-

stallisirt das salzs. Glykosamin aus; die abgegossene Mutterlauge wird in gleicher Weise weiter verarbeitet. Die Krystalle saugt man von der Mutterlauge frei und wäscht mit einigen Tropfen Alkohol nach. Völlige Reinigung wird durch Umkrystallisiren aus Wasser erzielt: Die Krystalle sind luftbeständig und lassen sich auch bis 100° unverändert erhitzen; sie sind nach einer Messung von **Bücking** monosymmetrisch mit dem Axenverhältniss a : b : c = 0,8708 : 1 = 0,9243; leicht löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, schmecken deutlich süss mit bitterm, salzigen Nachgeschmacke; die Lösung reagirt sauer, reducirt stark, dreht nach rechts, ist aber mit Hefe nicht gährungsfähig; das Salz wird durch Bleiacetat mit Ammoniak gefällt. Die Lösung färbt sich mit Natronlauge dunkel und liefert beim Kochen damit Ammoniak, dabei entstehen (wie beim Traubenzucker, Hoppe-Seyler 1871) Brenzcatechin und Milchsäure; durch alkoholisches Kali wird sie gefällt. Die reducirende Kraft des salzs. Glykosamins und des Traubenzuckers, bezogen auf die beiderseitigen Moleculargewichte die gleiche: während demnach 1 ccm Normal-Fehling'sche Lösung gerade 5 mg Traubenzucker zur Reduction erfordert, sind zu dem gleichen Resultate 5,986 mg salzs. Glykosamin nothwendig. — Die spec. Drehung der Lösung bei einer Concentration von 10 bis 16,5 p. c. $[\alpha]_D$ ist = + 69,54. — Mit faulenden Albuminaten unter Zusatz von Calciumcarbonat geht die Lösung leicht in die Milchsäuregährung über, und zuletzt werden Butter- und Essigsäure gebildet; mit Hefe tritt keine Gährung ein. — Von Derivaten wurden dargestellt: das salpetersaure, schwefelsaure, essigsaure Salz, ein Doppelsalz mit Bleichlorid, und ferner durch Zersetzung des Sulfates mit Barytwasser das freie *Glykosamin*, das mit Hefe nicht gährt und neutral reagirt. – Versuche durch Substitution von HO für NH_2 im Molekül des Glykosamins Traubenzucker zu erhalten, führten zu einem negativen Resultate. Zwar entstand mit salpetriger Säure (Silber- und Kaliumnitrit) nach der Gleichung

$$C_5H_9O_5.CH_2.NH_2 + HNO_2 = C_5H_9O_5.CH_2.OH[C_6H_{12}O_6] + 2N + H_2O$$

ein Kohlenhydrat, wahrscheinlich von der Zusammensetzung des Traubenzuckers, welches auch stark reducirende Eigenschaften hatte, aber gährungsunfähig war, auch nicht deutlich süss schmeckte. (Zeitschrift für physiologische Chem. **4.** 139—59. 2. März. [26. Jan.] Strassburg.)

Eug. Peligot, Ueber das *Saccharin*. Das Saccharin, welches durch Einwirkung von Alkalien auf Invertzucker, Glykose und Lävulose entsteht, ist rechts drehend wie gewöhnlicher Zucker, mit dem es die gleiche procentische Zusammensetzung hat; Rotationsvermögen für gelbes Licht 93° 15′ (Zucker 67°, 18′); und zwar für Saccharin aus Glykose ebenso wie für solches aus Lävulose: es existirt also kein Linkssaccharin. — Das Saccharin ist sehr beständig: es gährt nicht, ist fast ohne Zersetzung flüchtig, reducirt die Kupferlösung nicht, selbst nicht, wie früher (a. a. O.) angegeben wurde, bei langem Sieden, und geht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht in gährungsfähigen Zucker über. Die Schwefelsäure geht aber mit dem Saccharin eine Verbindung ein, ähnlich der, welche der Vf. in seiner ersten Arbeit über die Zucker Sulfosaccharinsäure genannt hat. Concentrirte Kalilauge verbindet sich gleichfalls mit dem Saccharin, aus welcher Verbindung es durch Schwefelsäure und Alkohol nicht wieder abgeschieden werden kann. Eine analoge Verbindung giebt Kalk. Salpetersäure wirkt nur in ganz concentrirtem Zustande ein und giebt Oxalsäure; Kaliumpermanganat, Kohlensäure. (C. r. **90.** 1141—43. [17.*] Mai. Paris.)

Porumbaru Ueber die *Gelose*. Die Notiz von Morin (S. 342) veranlasste den Vf. zu folgenden Mittheilungen aus einer nicht vollendeten Arbeit: Payen gab der Gelose die Zusammensetzung 42,770 C, 5,775 H und 51,445 O. Der Vf. erhielt bei der Analyse eines Productes, welches mehrmals aus Wasser niedergeschlagen war: 44,09—44,34 C, 6,20—6,36 H und 49,89—49,30 O; hieraus berechnet sich, $C_6H_{10}O_5$, ähnlich dem Lichenin, Inulin und Tunicin. Durch langes Kochen mit Wasser geht die Gelose allmälig in eine Substanz über, welche die Kupferlösung reducirt und beim Abkühlen nicht mehr gelatinirt. Auf 150° bis 160° im geschlossenen Rohr mit Wasser erhitzt geht die Gelose nach 24 Stunden in einen in Wasser unlöslichen Ulminkörper und einen löslichen Körper über, der die Kupferlösung reducirt und linksdrehend ist; die Formel des letzteren ist $C_6H_{12}O_6 + H_2O$; er ist stark hygroskopisch und geht mit Bierhefe nicht in Gährung über; 0,2 g in 100 ccm Wasser gelöst und in eine Röhre von 0,2 m Länge eingeschlossen drehen —7° 30′; 50 ccm dieser Lösung reduciren 10 ccm Normalkupferlösung. Die Zusammensetzung des Ulminkörpers ist 64,22—63,67 C, 4,42—4,51 H und 31,36—31,82 O. — Bei Temperaturen zwischen 100° und 150° und kürzerer Erhitzungsdauer ist die Umwandlung der Gelose eine weniger vollständige. — Durch Schwefelsäure von 1 p. c. wird sie bei 100° in einen Ulminkörper und eine Flüssigkeit, welche nicht gelatinirt und die Kupferlösung reducirt, verwandelt. Letztere, im Vacuum eingetrocknet, giebt einen in Alkohol löslichen, in langen Nadeln krystallisirenden und einen unlöslichen Körper von der Zusammensetzung 44,10 - 43,75 C. 6,20 bis 6,30 H und 49,70—49,95 O., der mit Hefe nicht gährt. — Die Einwirkung von Acetylchlorid bei 100° in geschlossenen Röhren führt zur Bildung eines löslichen, nicht reducirenden und eines in Wasser unlöslichen, in Alkohol löslichen Körpers von gelber Farbe,

— Man sieht aus diesen kurzen Notizen, dass des Vf's. Resultate in mehreren Punkten von denen Morin's abweichen. (C. r. **90.** 1081—83. [3.] Mai. Paris. Schützenberger's Labor.)

Craig, Ueber *ätherisches Aloeöl.* Dies wurde in kleiner Menge gefunden. Es ist von blassgelber Farbe, leicht flüssig, von 0,863 spec. Gew., kocht zwischen 266—271° C. und verdankt die Aloë diesem Oele ihren Geruch. Es ist in sehr kleinen Mengen in einigen Aloësorten vorhanden und wurden aus 500 Pfd. Aloë nur 7,5 g ätherisches Oel gewonnen. Es hat einen Pfeffermünzöl ähnlichen Geruch und Geschmack. Trotzdem, dass die Aloë wohl weit über 2000 Jahre medicinisch bekannt ist, gelang es erst 1873 T. und H. Smith und Co. in Edinburgh das flüchtige Oel derselben zu entdecken. Das zuerst erhaltene Product wurde zur Wiener Weltausstellung geschickt, dann der „Pharmaceutical Society, London" zum Präsent gemacht, leider aber unterwegs zerbrochen. Ende vor. J. sind nun wiederum einige Drachmen dargestellt worden und zwar aus 500 Pfd. Barbados Aloë. Wenn man bedenkt, dass man ca. 500 Gallonen Flüssigkeit destilliren muss, um 2 Drachm. Oel zu gewinnen, wird man eine Idee der langwierigen Darstellung des Präparates bekommen. Sicher besitzt das Oel auch werthvolle therapeutische Eigenschaften, doch wird man wegen seiner Seltenheit und damit verbundenen Kostspieligkeit davon absehen müssen, dieselben zu ergründen und zu benutzen. (Drugg. Circ. **24.** Nr. 3; Pharm. Centralh. **21.** 157—58. 6. Mai.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

H. Baker, Studium gewisser Fälle von *Isomorphismus.* Es wurden folgende Salze analysirt und krystallographisch untersucht: Kaliumfluoxyniobat, $3KF, NbOF_3$, Ammoniumfluoxyniobat, $3NH_4F, NbOF_3$, Ammoniumfluosilicat, $3NH_4F, SiF_4$, Kaliumfluozirkonat, $3KF, ZrF_4$, Ammoniumfluozirkonat, $3NH_4F, ZrF_4$, Ammoniumfluotitanat, $3NH_4F, TiF_4$, Kaliumfluoxyuranat, $3KF, UO_2F_2$. (Lieb. Ann. **202.** 229—42. 20. April. [24. Jan.] Manchester, Owen's Coll.)

F. Stolba, *Analyse eines Specksteines.* Untersucht wurde ein Muster gemahlenen Specksteines, wie er zum Ausstreuen von Handschuhen und Schuhwerk verwendet wird. Die Analyse ergab: 59,19 p. c. SiO_2, 29,56 MgO, 0,17 NiO, 0,75 FeO, 0,83 Fe_2O_3, 3,84 Al_2O_3, 5,66 H_2O. (Listy chem. **4.** 235. Prag, Mai.)

J. Biel, *Vorkommen von Thenardit in Sibirien.* Bei Barnaul wurde ein mächtiges Lager dieses Minerales aufgefunden, welches daselbst auf Soda verarbeitet wird. Die Zusammensetzung ist 99,670 p. c. Na_2SO_4, 0,061 NaCl, 0,229 H_2O, 0,035 unlöslicher Rückstand. (Pharm. Z. für Russl. **19.** 257. Anfang Mai.)

O. D. Allen und **W. J. Comstock,** Ueber *Bastnäsit* und *Tysonit* von Colorado. Das erste Mineral hat die Härte 4—4,5, spec. Gew. 5,18—5,20; Glas- bis Harzglanz, Farbe rothbraun, Strich gelblichgrau, unschmelzbar; wird leicht von Salzsäure angegriffen mit deutlich wahrnehmbarer Entwickelung von CO_2 und HF; giebt, im geschlossenen Rohre erhitzt, etwas Wasser ab. Aus der Analyse lässt sich die Formel $R_2F + 2R_2(CO_3)_3$ berechnen, wo R = Ce, La, Di. Das Mineral entspricht dem von Hisinger im Jahre 1838 als *Hydrofluocerit*, von Huot später *Bastnäsit* bezeichneten (von der Bastnäsgrube bei Riddarhyttan in Schweden), welches 1868 von Nordenskjöld nochmals untersucht und *Hamartit* genannt wurde.

Das zweite Mineral, welches mit dem Bastnäsit zusammen vorkommt, hat Glas- bis Harzglanz, Farbe blass wachsgelb, Strich fast weiss, decrepitirt im geschlossenen Rohre, ist unlöslich in Salz- und Salpetersäure, löslich in Schwefelsäure unter Entwickelung von HF. Die Analyse ergab die Formel R_2F_6, wo R = Ce, La, Di. Dies Mineral muss als neu betrachtet werden, und Vf. giebt ihm den Namen *Tysonit.* (Sill. Am. J. [3.] **19.** 390 bis 392. Mitte Mai. Sheffield Scient. School.)

A. Frantz, Das *Silber im Alterthume.* (B.- und H.-Ztg. **39.** 173—76. 21. Mai.)

Gorceix, Ueber die Bildung von *Gold in Itabiriten.* Die Itabirite der Provinz Minas Geras in Brasilien bestehen aus einem schieferigen Gemenge von Hämatit (Eisenglanz), Magnetit und Quarz; goldführende Quarzklüfte durchsetzen dieselben. Sie sind mit anderen metamorphischen, meist talkhaltigen Schiefern mittels Uebergängen verbunden, in denen letzteren der Goldgehalt nur an Pyrite und Arsenopyrite gebunden ist, während die ersteren gediegenes Gold führen. Sowohl in den Itabiriten selbst, als auch in der Nähe der goldführenden Quarzklüfte, ebenso auch in den talkhaltigen metamorphischen Schiefern finden sich kleinere Krystalle in der Form von Octaëdern, Würfeln, Pentagondedokaëdern und ihren Combinationen, von denen die Oktaëder die häufigsten sind. Meist sind die Oktaëder oberflächlich stark spiegelnd, metallglänzend, während die anderen Krystalle matter glänzen. Solche stark glänzende Oktaëder werden mit dem Namen Martit belegt, während die matten Krystallformen, welche nicht so häufig, im Vergleiche zum Martit, vorkommen, durch keine besonderen Namen unterschieden werden. Die Martite sind entweder Fe_2O_3, also Hämatit, oder ein Gemenge von Fe_2O_3 mit Fe_3O_4 (Magnetit), in welchem Zustande dieselben vom Magnete angezogen werden. Die matten Krystalle bestehen aus Pyrrhosi-

derit ($Fe_2O_3H_2O$) oder Gemengen von Pyrrhosiderit mit Hämatit oder mit Quarz. Der Strich sämmtlicher Krystalle ist bei ihrer wechselnden Zusammensetzung verschieden, er ist roth, grauschwarz bis braun.

Es ergiebt sich, dass sowohl die oktaëdrischen Martite, als auch die anderen tesseralen matten Krystalle Pseudomorphosen nach Pyrit sind, denn es ist in inneren Hohlräumen mancher solcher matt glänzenden Krystalle auch schon krystallisirter Schwefel gefunden worden, welcher die ohnehin lange bekannte Umwandlung des Pyrites in Pyrrhosiderit nur bestätigt.

Dieses scheinbar nur wissenschaftlich mineralogisches Interesse besitzende Vorkommen von Martiten in Brasilien hat eine bedeutende Wichtigkeit für die Erklärung des Zusammenhanges des Gesteines mit der Goldführung desselben. In den gewöhnlichen talkhaltigen, goldführenden, metamorphischen Gesteinen der Provinz Minas Geras in Brasilien findet sich das Gold vererzt in Pyriten oder Arsenopyriten. In den Itabiriten oder in solchen metamorphischen Gesteinen, welche in Eisenoxyde pseudomorphosirte Krystalle der Pyritform enthalten, also in Gesteinen mit Hämatit und Magnetiteinschlüssen, findet sich das Gold gediegen in Quarzklüften.

Bei der Zersetzung der ursprünglich goldhaltigen Pyrite in oxydische Eisenverbindungen wurde das Gold aus den Pyriten weggeführt und in jüngeren Lagerstätten, den Quarzgängen nämlich, welche diesen eisenerzführenden (vordem pyritführenden) metamorphischen Gesteinen eigenthümlich sind, als gediegen Gold abgesetzt. Diese Art der Erklärung findet theilweise ihren Anhaltspunkt darin, dass auch stark glänzende, aus Fe_2O_3 bestehende Martitkrystalle vorkommen, in denen ein Theil des Krystalles aus einem Gemenge von Fe_2O_3 mit Au besteht, während der andere nur aus einem Fe_2O_3 gebildet ist. (C. r. de l'Acad. des Mines **90**. 316; Oest. Z. **28**. 263.)

Daubrée, Ueber einen *Staubregen*, gefallen in den Departements Basses-Alpes, Isère und Ain. Nach einer Beobachtung von Arnaud begann im Thale von Barcelonette (Basses-Alpes) am 21. April 1880 ein feiner Staubregen zu fallen, welcher dem Schnee eine röthliche Farbe ertheilte; derselbe dauerte bis zum 25. April, wo dicke finstere Wolken das Thal erfüllten und einen mit etwas Wasser gemengten Staub in solchen Mengen absetzten, dass dieser schon nach wenigen Minuten auf den Kleidern der Spaziergänger sichtbar wurde. Eine Besichtigung der Berghöhen ergab, dass der Schnee bis zu einer Höhe von 2800—3000 m roth erschien, darüber aber weiss geblieben war. Solcher mit Staub bedeckter Schnee wurde gesammelt; er schmolz zu einer röthlichen Flüssigkeit und hinterliess auf dem Filter einen Rückstand, den Arnaud dem Vf. zur Untersuchung einsandte. Nach einer weiteren Mittheilung des letzteren wurde am 25. April 35 km westlich von Barcelonette, zu Seyne-les-Alpes, und ferner nach einem Briefe von Henri Vincent an demselben Tage an verschiedenen Orten des Departements Isère, zu Bernin, Touvet im Thale von Gresivaudan, sowie zu Charavines beim See von Paladru ein gleicher Staubregen beobachtet. Endlich berichtet das Journal de l'Ain über dasselbe Phänomen in diesem Departement. Der Vf. hat den Staub mikroskopisch untersucht und dadurch die Ueberzeugung gewonnen, dass er nicht kosmischen Ursprunges ist: er enthält weder Eisen noch magnetisches Eisenoxyd. (C. r. **90**. 1098—1101. [10.*] Mai.)

F. de Jussieu, Ueber einen *Schlammregen*, gefallen zu Autun. Derselbe begann am Morgen des 15. April 1880 zu Autun im Depart. Saône-et-Loire) bei einer Temperatur von 5°C.; ein schwarzer Nebel hüllte die ganze Stadt ein und der ihnen entströmende Regen führte grosse Massen eines feinen ziegelrothen Staubes mit, von dem die ganze Umgegend der Stadt bedeckt wurde. Verf. bemerkt, dass laut Zeitungsnachrichten am 10. April auf Sicilien ebenfalls ein Staubregen gefallen ist. Wahrscheinlich stehen beide Phänomene unter einander und mit dem in der vorigen Notiz erwähnten im Zusammenhange. (C. r. **90**. 1131—32. [10.*] Mai.)

7. Analytische Chemie.

L. Medicus und **S. Scherer**, Zur *Butterprüfung*. Eine Prüfung der **Reichert'schen** Methode (**79**. 149) welche im Princip die richtigste ist, ergab ihre Genauigkeit in Brauchbarkeit. (Z. f. anal. Ch. **79**. 159—63. Anfang April.)

C. Grote, Zur *Prüfung des Perubalsams*. (Pharm. C.-H. **21**. 179—182. Ende Mai. Braunschweig.)

Kleine Mittheilungen.

Die neuesten Kaffeesurrogate und deren Beschaffenheit und Erkennung, von H. HAGER. Die Kaffeesurrogate sind als einfache und zusammengesetzte zu unterscheiden. Ein in neuester Zeit in den Handel gebrachtes einfaches Kaffeesurrogat ist der Bering'sche *Kraftkaffee*, der zum grössten Theile von seinem Bitterstoffe befreite und auf eine besondere und sorgfältige Weise geröstete *Samen der gelben Lupine*. Das Verfahren der Fabrication ist als ein eigenthümliches anerkannt und wurde dafür dem Chemiker BERING in Bromberg ein Patent verliehen. Wesentlich ist bei der Darstellung das Maass der Entbitterung und die Art und Weise der Röstung. Damit hat nun BERING in der That ein Kaffeesurrogat geschaffen, welches den geringeren Sorten des indischen Kaffee's im Geschmack, Geruch und Wirkung auf den Körper und auch in chemischer Beziehung ungemein nahe kommt, selbst dem echten Kaffee wenig nachstehen dürfte. Die Surrogatkörperchen haben eine ovoïde Form, sind 7—8 mm lang, 6—6,5 mm breit, 4—4,5 mm dick, von dunkelbrauner Farbe, mattglänzend, zu Pulver zerrieben schwach hellbraun oder etwas mehr lichtbraun als die ganzen Körperchen. Der Aufguss ist dunkelbraun, von mässig bitterem Geschmacke oder von derselben Bitterkeit wie ein entsprechend starker Aufguss des indischen Kaffeesamens. Auch der Geruch hat mit dem letzteren grosse Aehnlichkeit. Ueber das Verhalten des Aufgusses gegen Reagentien ist erwähnenswerth, dass Gallusgerbsäure einen Niederschlag hervorbringt, auch andere Alkaloidreagentien schwache Trübungen bewirken, Ferrichlorid nur höchst unbedeutend dunkler färbt, und dass kalische Kupferlösung beim Erhitzen bis zum Aufkochen keine Reduction erleidet. Das wässerige, völlig ausgetrocknete Extract enthält fast 60 p. c. Proteïnsubstanz (BRACKEBUSCH fand 59,35 p. c.). Dieser Gehalt ergiebt, dass der Kraftkaffee reich an Nährbestandtheilen und selbst reicher daran ist als Kaffee-Extract. Eine grosse Aehnlichkeit der Kraftkaffeekörner mit den Körnern des indischen Kaffees ist nicht vorhanden, ob aber auch im feingemahlenen indischen Kaffee ein Zusatz feingemahlenen Kraftkaffees zu erkennen ist, bleibt eine stets mit „ja" zu beantwortende Frage. Der Kraftkaffee verhält sich trocken in grober Pulverform und auch im Aufguss ganz anders wie der indische oder echte Kaffee.

Wenn man die von dem Vf. empfohlene Schwimmprobe in gesättigter Kochsalzlösung anwendet (Pharm. C.-H. 1879. 210), so beobachtet man, dass der grobgepulverte Bering'sche Kraftkaffee schon im Verlaufe der ersten 10 Minuten nach dem Umschütteln zu Boden sinkt und höchstens 2 p. c. am Niveau der Salzlösung verbleiben. Mit dieser Probe kann selbst die Hausfrau eine Fälschung des echten Kaffees nachweisen. Dann giebt der Aufguss des Kraftkaffees, mit Gallusgerbsäure versetzt, eine starke Trübung, welche allmälig zunimmt und im concentrirten Aufgusse selbst zu einem hellbraunen Niederschlage wird. Der Aufguss des echten indischen Kaffees wird durch Gerbsäure nicht oder kaum getrübt.

Ein neues, aber zusammengesetztes Kaffeesurrogat ist der *Kaffee-Ersatz*, den die Firma LEUSMANN und ZABEL zu Hannover in den Handel bringt. Als Vf. vor einem Jahre gelegentlich eines Berichtes über Kaffeeuntersuchung auf die Samen der gelben Lupine aufmerksam machte, ahnte er nicht, dass diese Andeutung eine so vielseitige Beachtung finden würde, den ungefähr von 10 Seiten wurden dem Vf. grob gepulverte, meist zusammengesetzte Kaffeesurrogate mit dem Ersuchen, sein Urtheil darüber kundzugeben, zugesendet. Da es sich um eine gute Sache handelte und es unsere Aufgabe bleibt, den nähr- und werthlosen Cichorienkaffee, welcher heutigen Tages hauptsächlich aus Zuckerrübenrückständen fabricirt wird, zu verdrängen, so hat er bei den meisten dieser Surrogate Zeit und Mühe daran gesetzt, um ein Urtheil abgeben zu können. Die Aufgüsse hat er und andere Personen getrunken, und da die Fabrikanten (mit Ausnahme der Firma LEUSMANN und Z.) über die Darstellung und Zusammensetzung Mittheilungen zu machen unterlassen hatten, so wurden nur die Reactionen auf Lupinensamen, Stärkemehl und Glycerin versucht.

Von allen diesen Surrogaten fand der Leusmann-Zabel'sche Kaffee-Ersatz das grösste Lob und hielten die Probirer und Probirenden diesen Kaffee für eine feine Kaffeesorte. Dieses Urtheil stimmte auch mit dem des Vf's. überein. Es wird dieser Kaffee-Ersatz sicher allgemeine Anerkennung finden und dem Cichorien-Kaffee schneidige Concurrenz machen. Der Genuss des Aufgusses macht ebenso munter und wirkt ebenso belebend auf die Verdauungswege und den Stoffwechsel wie echter indischer Kaffee. Dann giebt er an das Wasser, womit er infundirt wird, stickstoffhaltige Nährstoffe in grösserer Menge ab als der echte Kaffee, der genau betrachtet, mehr Genussmittel ist als Nahrungsmittel. Die erregende Wirkung auf das Nervensystem ist in weit geringerem Maasse als im echten Kaffee vertreten. Es empfiehlt sich daher der Kaffee-Ersatz allen denen, welchen der Aufguss des echten Kaffees zu erregend wirkt und besonders ist es ein für Kinder dienlicher Kaffee.

Die chemischen Reactionen des Aufgusses dieses Kaffee-Ersatzes entsprechen den von der Firma L. und Z. angegebenen Bestandtheilen, jedoch sind darin die Samen der gelben Lupine nur in mässiger Menge vertreten. Dagegen haben auch andere Samen und Früchte, welche diese oder jene Aehnlichkeit mit dem Kaffeesamen zeigen, Beachtung gefunden. Die erwähnte Firma scheint nicht dem empirischen Griffe das Vorrecht gewährt, sie scheint vielmehr alle Bedingungen für die Herstellung eines wahren Kaffeesurrogates erwogen und unter Rücksicht auf Farbe und Geschmack

welche die Hausfrauen allein ihrem Urtheile zu unterbreiten pflegen, die Zusammensetzung normirt zu haben.

Dieser Leusmann-Zabel'sche Kaffee-Ersatz ergab 32 durch kaltes Wasser, aber 38 durch kochendes Wasser extrahirbare Substanz, neben löslichem Stärkemehle und Zuckerstoff ca. 15 p. c. Proteïnstoffe und 12 gerbstoffartige Substanz, 6,4 p. c. Fettsubstanz, 4,1 p. c. Salze. Dass Nährstoffe reichlich vertreten sind, verleiht der Composition an und für sich einen Werth, dass der Aufguss derselben auch dem Geschmacke convenirt, ähnlich wie Kaffeeaufguss auf das Verdauungsgeschäft belebend und auf die Nerven nur mild anregend einwirkt, eröffnet dem Fabrikate eine Zukunft. Nicht vergas man zu prüfen, ob der Kaffee-Ersatz auch etwa etwas enthalte, was nach Genuss einer überreichlichen etwas starken Abkochung unliebsame Wirkungen auf den Körper ausüben könne; Vf. trank Morgens bei nüchternem Magen eine Abkochung von 25 g des Kaffee-Ersatzes, nicht die geringste, das Wohlbefinden in irgend einer Weise irritirende Wirkung machte sich bemerkbar.

Bezüglich der chemischen Untersuchung der zusammengesetzten Kaffeesurrogate giebt es keine Norm, denn der Werth derselben liegt allein in dem Gehalte an Nährstoff und dem kaffeeähnlichen Geschmacke des heissen Aufgusses. Die Beimischung des vorliegenden Surrogates zu gemahlenem indischem Kaffee ist gerade nicht schwer nachzuweisen, denn die damit geschüttelte gesättigte Kochsalzlösung färbt sich zwar nur wenig merklich dunkler, aber die Hälfte der gröblichen Pulvermasse sinkt sofort zu Boden, die andere Hälfte bleibt mit dem echten Kaffee anfangs noch am Niveau der Flüssigkeit. Uebrigens sind die chemischen Reactionen, welche die sämmtlichen zur Begutachtung eingehändigten Surrogate ergaben, so abweichend, dass selbst kleine Mengen, dem indischen Kaffee beigemengt, nicht übersehen werden können.

Bei reinem indischen Kaffee erscheint das Filtrat des kalten, durch mehrstündige Maceration gewonnenen Aufgusses schwach blassgelblich. Es verhält sich gegen Pikrinsäure, Gerbsäure, kalische Kupferlösung und Jodlösung völlig indifferent. Ferrichlorid bewirkt höchstens eine gesättigtere grünbraune Färbung.

Wird das Filtrat durch Jodlösung blau gefärbt, so deutet dies auf Getreidefrucht oder eine andere stärkemehlreiche Substanz, wird es durch Ferrichlorid tintenfarbig, so können Eicheln gegenwärtig sein, wirkt es bei gelinder Wärme reducirend auf kalische Kupferlösung, so deutet diese Reaction auf Cichorien (oder Löwenzahnwurzel). Wird das klare Filtrat durch Gerbsäure im Verlaufe einer Stunde starb getrübt und die Geschmacksprüfung ergiebt einen Bitterstoff, die Schwimmprobe einen starken Bodensatz, so ist Lupinensamen mit einiger Sicherheit erkannt.

Auch die heissen Aufgüsse, welche dunkler und braun sind, verhalten sich ähnlich. Die Gegenwart von Lupinenkaffee ist so ziemlich sicher, wenn Gallusgerbsäure eine Trübung hervorbringt, besonders wenn der Aufguss durch etwas verdünnte Schwefelsäure vorher sauer gemacht wurde. Die Kaliummercurijodidlösung (Meyer's Reagens) giebt nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure sowohl bei indischem Kaffee wie bei Lupinenkaffee eine starke Trübung. (Pharm. Centralh. **21.** 115 bis 117. 1. April.)

Die chemische Technologie der Brennstoffe, von Ferd. Fischer. Die erste Lieferung dieses Werkes, welches die dritte Gruppe des ersten Bandes von Bolley's chemischer Technologie bildet, ist erschienen. Das ganze Werk wird folgende Abtheilungen umfassen: 1. *Untersuchungsmethoden:* Wärmemessung; Lichtmessung; Untersuchung der Brennstoffe; Untersuchung der atmosphärischen Luft und der Rauchgase. — 2. *Gewinnung und Zusammensetzung der Brennstoffe:* Holz, Torf, Braunkohle, Steinkohle; Erdöl; Fette; Wasserstoff und Sauerstoff. — 3. *Verhalten der Brennstoffe beim Erhitzen:* a. Unter Luftabschluss: Verkohlung, Leuchtgas. b. Bei ungenügendem Luftzutritte: Generatorgase. c. Bei Luftüberschuss: Theorie der Verbrennung. — 4. *Anwendung u. Ausnutzung der Brennstoffe:* a. Zur Erwärmung von Gasen, Flüssigkeiten und festen Körpern; zum Schmelzen und Verflüchtigen. b. Zur Beleuchtung. — Anhang: *Elektrische Beleuchtung.*

Zur Entphosphorung des Roheisens, von R. v. Wagner. Seit einigen Wochen bringen die Tagesblätter Notizen über ein neues Verfahren der Entphosphorung des Roheisens, das von einem englischen Eisenhüttentechniker Namens C. Bull gefunden worden sein soll. Dasselbe beruht darauf, dass der Phosphor in Phosphorwasserstoff verwandelt wird, und soll sich bei den bis jetzt gemachten Versuchen als praktisch bewährt haben. Das einfache Verfahren besteht darin, dass in das flüssige Roheisen in der Bessemerbirne, nachdem der Kohlenstoff, das Silicium etc. durch den oxydirenden Luftstrom aus dem Metalle entfernt sind, ein mit heisser Luft gemischter Dampfstrahl eingetrieben wird, wobei sich der Wasserdampf zersetzt, der Wasserstoff mit dem Phosphor verbindet und Phosphorwasserstoff bildet, welcher in Dampfform entweicht. Wenn sich das Verfahren, wie der Entdecker behauptet, bewährt, so würde es infolge der geringen Kosten, welche es verursacht, ganz besonders für die deutsche Stahl-Industrie, welche an phosphorhaltigem Roheisen bekanntlich keinen Mangel hat, von der grössten Wichtigkeit sein, und wahrscheinlich erfolgreich mit dem Thomas-Gilchrist-Processe concurriren können. Nur ist, falls das neue Verfahren sich einbürgern sollte, der Umstand nicht zu übersehen, dass im Wesentlichen der Process nicht von Bull, sondern von Cl. Winkler in Freiberg i. S. herrührt, welcher in der 1. Abtheilung seiner Anleitung zur Untersuchung der Indusrie-Gase (Freiberg 1876. 6) den dem neuen Verfahren zu Grunde lie-

genden Gedanken — Zerfallen des Bessemerprocesses in zwei Phasen, nämlich in eine erste, welche die Verbrennung des Kohlenstoffes und des Siliciums durch den Luftsauerstoff bewirkt, und in eine zweite, bei welcher hoch gespannter Wasserdampf durch die Metallsäule gepresst wird, der aus dem vorhandenen Phosphoreisen den Phosphor in Gestalt von Wasserstoffverbindungen entfernt — in klarster Weise ausgesprochen hat. (Pol. J. **236**. 147—48. 15. April. [22. März.] Würzburg.)

Patente: Lars Westergaard Beck, Antwerpen. Verfahren und *Apparate zur Erzeugung assimilirbarer Phosphate.* Die rohen Phosphate wurden in Wasser mit SO_2 (aus einem Kiesofen) injicirt, wodurch Calciumdisulfit und saures Phosphat entsteht; Fällung des letzteren durch Einleiten von Dampf (Verjagung der SO_2). (E. P. 814. v. 24. Febr. 1879.) — Ernest Gaston Bong, Paris. *Reduction von Alkali- und Erdsulfaten.* Geschieht durch H_2S, welcher durch Zersetzung der als Reductionsproduct entstandenen Sulfide erhalten wird. Genaueres Ber. Chem. Ges. 13. 443. (E. P. 845. v. 6. März. 1879.) — Emil Jacobsen, Darstellung der *Sulfosäuren des Rosanilins* etc. durch Einwirkung von *Schwefelsäuremonochlorhydrin* SO_3, ClH. (D. P. 8764. v. 1. März. 1879.) — Dugald Clerk und Ch. Alb. Fawsitt, Glasgow. *Schutz für Eisen und Stahl.* Plattiren mit Platinfolie durch Aufwalzen oder Hämmern bei Schmiedetemperatur. (E. P. 1182. v. 25. März. 1879.) — John Cliff, Runcorn. Neuerungen an *Sulfatöfen.* Abänderung in der gebräuchlichen Form der Deckenwölbung. (E. P. 1098. v. 19. März. 1879.) — G. E. Davis, Heaton Moor. *Backpulver:* Saures Ammoniumphosphat mit Carbonaten. (E. P. 1249. v. 28. März. 1879.) — Will. Garton, Southampton. *Behandlung v. Reis, Mais* etc. zur *Gewinnung von Stärke.* Erwärmen auf 70—80° und Behandeln mit kaltem Wasser, Erwärmen mit H_3N-wasser einige Tage lang; Centrifugiren. Die Flüssigkeit enthält Eiweiss und Fettstoff; Fällung des ersteren durch HCl. Gewinnung des H_3N durch Eintrocknen etc. Verarbeitung des Reis etc. auf Stärke. (E. P. 823. v. 1. März. 1879.) — Ant. Franç. Grebel, Paris. *Emailliren von Gusseisen* gleich beim Guss. (E. P. 1183 v. 22. März. 1879.) — Jean Marie Harmet, Lyon. *Entphosphoren des Roheisens.* Erst Bessemern in einer Birne mit saurem, dann in einer zweiten mit basischem Futter. (D. P. 8949. v. 20. März. 1879.) — A. Ch. Aug. Holtzapfel, Newcastle. *Schutzmittel für Schiffsböden.* Theer, Holzgeist, Harz, Schellack, Terpentinöl, Eisenoxyd, Quecksilberoxyd, Schwefelantimon, Arsen gemischt. (E. P. 1028. v. 15. März. 1879.)

Inhalt: Allen, O. D., und W. J. Comstock, Bastnäsit und Tysonit von Colorado 396. — Amthor, Terpenylsäure-Lacton 393. — Atterberg, A., Vorkommen von Furfuran (Tetraphenol) 393. — Baker, H., Isomorphismus 396. — Beck, L. W., Apparate zur Erzeugung assimilirbarer Phosphate 400. — Bell, Ch. A., Einwirkung von Zinkstaub auf Succinimid 394. — Berthelot, Kältemischungen aus einer Säure und einem wasserhaltigen Salze 386. — Bertrand, A., Verb. des Titantetrachlorides mit Acetylchlorid 393; Gefahrlose Darst. des Salpetrigsäure-Amyläthers 393. — Biel, J., Vorkommen von Thenardit in Sibirien 396. — Bong, E. G., Reduction von Alkali- und Erdsulfaten 400. — Bücking, Krystallform des Glykosamins 395. — Clerk, D., und Ch. A. Fawsitt, Schutz für Eisen und Stahl 400. — Cliff, J., Neuerungen an Sulfatöfen 400. — Craig, Aetherisches Aloëöl 396. — Daubrée, Staubregen 397. — Davis, G. E., Backpulver 400. — Demarçay, E., Darstell. des Acetonitrils 394. — Destrem, A., Verbb. der Alkohole mit Baryt und Kalk 392. — Ditte, A., Kältemischungen aus einer Säure u. einem wasserhaltigen Salze 385. — Fisher, Ferd., Chemische Technologie der Brennstoffe 399. — Fittig, R., Neue Lactone 393. — Frantz, A., Silber im Alterthume 396. — Garton, W., Behandlung von Reis, Mais etc. zur Gewinnung von Stärke 400. — Gorceix, Bildung von Gold in Itabiriten 396. — Grebel, A. F., Emailliren von Gusseisen gleich beim Guss 400. — Grote, C., Prüfung des Perubalsams 397. — Hager, H., Die neuesten Kaffeesurrogate 398. — Harmet, J. M., Entphosphorn des Roheisens 400. — Holtzapfel, A. Ch. A., Schutzmittel für Schiffsböden 400. — Jacobsen, E., Darstell. der Sulfosäuren des Rosanilins etc. 400. — Jahn, H., Zerlegung einfacher organischer Verbb. durch Zinkstaub 392. — Jussieu, F. de, Schlammregen 397. — Landsberg, Capronsäure-Lacton 393. — Ledderhose, G., Glykosamin 394. — Lipp, A., Derivate des Isobutylaldehydes 394. — Masino, F., Derivate der Myritinsäure 393. — Medicus, L., und S. Scherer. Butterprüfung 397. — Melikoff, P., Const. der flüssigen Chlormilchsäure und Oxyakrylsäure 393; β-Brommilchsäure 393. — Messerschmidt, Valeriansäure-Lacton 393. — Peligot, E., Saccharin 394. — Porumbáru, Gelose 394. — Salkowski, E., Verh. des Rohrzuck zu Silberoxyd 394. — Sarrau und Vielle, Explosionsgase einiger Sprengmittel in geschlossenen Räumen 391. — Staedel, W., und Hahn, Dampftensionen halogensubstituirter Aethane 392. — Stolba, F., Analyse eines Specksteines 396. — Thomsen, J., Verbrennungswärme des Schwefels 387; Bildungswärme der Oxyde und Säuren des Stickstoffes und des NH_3 387. — Wagner, R. v., Entphosphorung des Roheisens 399.

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

№ 26. **Chemisches Central-Blatt.** 30. Juni 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Leopold v. Pebal, Das *chemische Institut der k. k. Universität Graz*, herausgegeben von dem naturwissenschaftlichen Vereine für Steiermark. Eine Beschreibung dieses neu errichteten Institutes, welche in folgende Hauptabschnitte zerfällt: Bemerkungen zur Anlage der Laboratoriumsräume. Situation des Gebäudes. Ausführung und Kosten: A. Heizung und Ventilation; B. Röhrenleitungen; C. Telegraphenleitung; D. Einrichtung der Laboratoriumsräume; E. Der grosse Hörsaal. Beigegeben sind 8 Tafeln: I. Grundriss des Souterrains; II. Grundriss des Erdgeschosses; III. Grundriss des 1. Stockes; IV.—VI. verschiedene Apparate und innere Einrichtung; VII. und VIII. zwei Ansichten des Hörsaales. (Wien, 1880.)

J. H. Long, *Diffusion von Salzen in wässeriger Lösung.* (Wied. Ann. **9**. 613.)

E. Mylius, Ueber die *Herstellung von Flüssigkeiten von bestimmtem Volumgewichte ohne Anwendung von Gewichtstabellen.* Ist G das absolute Gew., S das spec. Gewicht, V das Volum der verdünnten, g das absolute Gew., s das spec. Gew., v das Volum der unverdünnten, und σ das spec. Gew. der zu verdünnenden Flüssigkeit, so hat man: $v : V = (S-\sigma) : (s-\sigma)$, woraus $V = v.\frac{s-\sigma}{S-\sigma}$, und da das Volum gleich dem absoluten Gewichte dividirt durch das spec. Gew ist: $\frac{G}{S} = \frac{g(s-\sigma)}{s(S-\sigma)}$, woraus:

$$\text{I. } G = g\frac{S(s-\sigma)}{s(S-\sigma)}; \qquad \text{II. } g = G\frac{s(S-\sigma)}{S(s-\sigma)}.$$

Beispiele zu I.: Auf ein wie grosses Gewicht müssen 1000 g Bleiessig von 1,250 spec. G. verdünnt werden, um auf 1,235 gebracht zu werden? Aufl.: $g = 1000$, $s = 1,25$, $S = 1,235$, $\sigma = 1$; giebt $G = 1051$ g, d. h. 1000 g Bleiessig von 1,25 spec. Gew. mit 51 g Wasser gewinnen das spec. Gew. 1,235.

Beispiel zu II.: Es wird verlangt, dass 1 kg Glycerin vom spec. Gew. 1,20 aus Glycerin von 1,26 spec. Gew. durch Wasserzusatz hergestellt wird. Aufl.: $G = 1000$, $s = 1,26$, $S = 1,20$, $\sigma = 1$; giebt $g = 788,4$, d. h. 788,4 Glycerin von 1,26 spec. Gew. müssen durch Wasserzusatz auf 1000 g Glycerin von 1,20 spec. Gewicht verdünnt werden. Diese Formeln haben selbstverständlich nur für den Fall Gültigkeit, dass beim Mischen keine Volumveränderung eintritt. (Arch. Pharm. [3.] 16. 336—44. Mai. Freiberg i. S.)

D. B. Dott, Notizen über *Löslichkeit.* (Chem. N. **41**. 165.)

J. M. Crafts und **Fr. Meier**, Ueber die *Dampfdichte des Jod und die Messung hoher Temperaturen.* Ausführliche Mittheilung. (Ber. Chem. Ges. **13**. 851—73; Centralbl. 1880. 273 und 274.)

Watson Smith, *Bleibad für Meyer's Apparat zur Bestimmung der Dampfdichte hochsiedender Körper*, nebst einer kleinen Abänderung desselben. Das capillare Gasableitungsrohr wird durchgeschnitten und mit Kautschukschlauch verbunden. Das Bleibad ist aus einem eisernen Gasrohre von 2 Zoll Durchmesser und 9—10 Zoll Länge gemacht. (Chem. News **41**. 224. 14. [6.*] Mai. London, Chem. Soc.)

Watson Smith, *Verbesserter Ofen zum Erhitzen geschlossener Röhren.* Die Vorzüge dieses (nicht näher beschriebenen) Ofens sollen folgende sein: Er kann in wenigen Minuten mit einem mässig grossen Bunsen'schen Brenner auf 420—440° geheizt werden; der Experimentator u. das Thermometer sind im Falle einer Explosion genügend geschützt; die Abkühlung erfolgt rasch. (Chem. N. **41.** 224. 14. [6.*] Mai. London, Chem. Soc.)

Victor Meyer, Mittheilung über die *Dampfdichte des Jodes.* Durch Anwendung höherer Hitzegrade als früher hat Vf. für das Jod nun nicht mehr die Dampfdichte $\frac{2}{3} J_2$, sondern sehr nahe J_1 gefunden (4,39); weitere Versuche sollen zeigen, ob dies die unterste Grenze ist. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1010—11. [14.] Mai. Zürich.)

R. Engel und **Moitessier**, *Dissociation des Butylchloralhydrates.* Krämer u. Pinner fanden die Dampfdichte des Butylchlorals (Crotonchlorals, Ann. **158.** 46) = 24,58 statt der berechneten 191,5, und schlossen daraus auf eine Zersetzung des Moleküles in vier: Wasser, Kohlenoxyd, Salzsäure und Dichlorallylen. Hiermit stimmen die von den Vff. erhaltenen Resultate nicht überein. Eine Dampfdichtebestimmung nach der Methode von Hofmann in einem raschen Strome von Terpentinöldampf ergab, auf Luft bezogen, 3,328, die Rechnung verlangt für 2 Vol. = 6,7, die Dichte entspricht also 4 Mol. Bei der Abkühlung des Apparates bildete sich das Butylchloralhydrat wieder. Für die eingetretene Dissociation sprechen aber folgende Umstände. 1. Das Hydrat hat keinen festen Siedep., sondern dieser steigt allmälig von 100 bis 165°, dem Siedepunkte des Anhydrides; das Destillat erstarrt nicht wieder, sondern bleibt flüssig: es ist Butylchloralanhydrid. 2. Schon bei 100° ist die Spannung des Hydratdampfes grösser als 1 Atm., ungefähr gleich 860 mm. 3. Durch Destillation des Hydrates mit Chloroform kann man das Wasser leicht abscheiden. 4. Die Dissociation des Hydrates tritt bereits ein, wenn man es etwas über den Schmelzpunkt erhitzt: Die geschmolzene Masse trennt sich in zwei Schichten, eine untere, welche eine Auflösung von Hydrat in Wasser, und eine obere, welche Anhydrid ist. 5. Endlich ist das Hydrat nicht mehr flüchtig in Gegenwart des Dampfes eines seiner Zersetzungsproducte von höherer Spannung, als die Dissociationsspannung der Verbindung bei derselben Temperatur. Zur Feststellung dieser letzteren Thatsache wurden die Dissociationsspannungen des Butylchloralhydrates bestimmt. Diese sind nur annähernd genau, da die Dissociation sehr langsam ist. Man fand (in Alkoholdampf):

bei 16,8°: 18,3 mm;	bei 65,0°: 125,0 mm
bei 46,0°: 62,8 „	bei 78,4°: 331,0 „

Zwei Bestimmungen in Wasserdampf bei einer Spannung unterhalb der Dissociationsspannung des Hydrates zeigen, dass unter diesen Bedingungen die Zersetzung eintritt wie im Vacuum:

Temperatur	Spanng. d. Wasserdampfes	Dichte
bei 100°	338,6 mm	3,55
bei 100°	475,9 mm	3,50

Bei 65° war es möglich, das Hydrat mit Wasserdampf von höherer Spannung als die Dissociationsspannung der Verbindung zusammenzubringen. Unter dieser Bedingung blieb der Stand des Quecksilbers vor und nach der Einführung des Butylchloralhydrates unverändert. Die Röhre wurde hierauf bis 100° erhitzt, um die Dissociation zu bewirken. Nachdem man wieder bis 65° abgekühlt hatte, stand das Quecksilber genau wieder auf demselben Punkte wie vorher. Endlich brachte man bei 65° Chloralanhydrid in die Röhre und beobachtete nach einigen Schwankungen ein zwar langsames aber continuirliches Steigen des Quecksilbers, welches schliesslich 20 mm höher stehen blieb als vorher.

Die Vff. betrachten diese Resultate als einen neuen Beweis für das Gesetz: Die Dissociation eines Körpers, dessen beide Componenten flüchtig sind, erfolgt nicht in Gegenwart des Dampfes der einen Componente, sobald dessen Spannung höher ist, als die Dissociationsspannung der Verbindung. (C. r. **90.** 1075—77. [3.*] Mai.)

4. Organische Chemie.

W. Hodgkinson, Vorläufige Notiz über die *Einwirkung von Natrium auf einige Aethersalze der Phenylessigsäure.* In einer früheren Mittheilung (**77.** 246, **78.** 679) hat der Vf. mit Conrad gezeigt, dass der Einfluss einer Phenylgruppe in den Aethern fetter Säuren in der Substitution von 1 oder 2 H-Atom. in der mit dem Carboxyl unmittelbar verbundenen Kohlenstoffgruppe durch die das Phenyl enthaltende Gruppe besteht, wodurch eine sogen. aromatische Fettsäure gebildet wird. Aus Essigsäure-Phenyläther wurde auf diese Weise als primäres Product β-Phenylpropionsäure-Benzyläther, und daraus durch Einwirkung von Natrium als secundäres Product Dibenzylessig- und β-Phenylakrylsäure erhalten. Benzylpropionat und -Butyrat geben analoge Resultate. Der Vf. hat nun Versuche angestellt, um die Phenylgruppe in den sauern oder negativen Theil des Aethersalzes einzu-

führen. Hierzu schien die α-Toluylsäure geeignet, weil aus ihrem Aethyläther Aethylphenylacetessigäther, $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.COOC_2H_5$, entstehen könnte. Zu diesem Zwecke wurden 2,5 g Natrium mit 50 g *Phenylessigsäure-Aethyläther* in einer mit Kühlrohr versehenen Retorte erwärmt. In einem Falle destillirten 10 g einer Flüssigkeit über, welche nach der Rectification zwischen 75 und 78° siedete; sie erwies sich als Essigäther. Der Rückstand in der Retorte wurde mit Wasser behandelt und gab eine Lösung, in der Schwefelsäure einen weissen Niederschlag und einen öligen Körper abschied. Letzterer wurde getrennt und destillirt. Durch Schütteln der wässerigen Lösung mit Aether erhielt man Phenylessigsäure in langen, bei 76° schmelzenden Nadeln, daneben etwas Essigsäure. Der ölige Körper wurde durch die Destillation in etwas unveränderten Phenylessigsäure-Aethyläther und ein Oel geschieden, welches nach der Reinigung $C_{18}H_{20}O_2$ war, Siedep. 250° bei 60 mm. Ein Rückstand hiervon war $C_{18}H_{18}O$. Die Zersetzung muss also nach folgender Gleichung stattgefunden haben:

$6(C_6H_5CH_2COOC_2H_5) + Na_2 = 2(C_6H_5OH_2COONa) + 2CH_3COOC_2H_5 + H_2 + 2(C_{18}H_{20}O_2)$.

Andere Aether ähnlicher Constitution scheinen sich analog zu verhalten, doch entstehen dabei mehr Nebenproducte. Mit *Phenylessigsäure-Propyläther* erhielt man Propylacetat, Phenylessigsäure, eine aus Petroleum in weissen Nadeln krystallisirende Substanz, $C_{24}H_{20}O_3$, unlöslich in Säuren u. Alkalien, und ein gelbes, bei 335° (50 mm) siedendes Oel, $C_{22}H_{20}O_2$. Es wurden ferner Versuche mit primärem *Phenylessigsäure-Isobutyläther* angestellt, und hieraus in Verbindung mit dem Obigen lässt sich schliessen, dass die ersten Producte der Einwirkung von Na auf die Aether der Phenylessigsäure mit Alkoholradicalen der Fettreihe die Essigäther der entsprechenden Radicale sind: Die Phenylgruppe der Phenylessigsäure wird durch Wasserstoff ersetzt und wirkt mit Natrium auf einen anderen Theil des Aethers unter Bildung der oben genannten flüssigen und festen Körper, deren Constitution bis jetzt noch unbekannt ist; dabei entwickelt sich Wasserstoff.

Mit *Phenylessigsäure-Benzyläther* scheint die Reaction analog mit der der Benzyläther der normalen Fettsäuren zu sein. (Chem. News. **41**. 222—23. 14. [6.] Mai. London, Chem. Soc.)

Adolf Baeyer, Ueber die *Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen*. Dritte Abh. Vergl. S. 345. Das *Orthokresolphtaleïn* und seine Derivate, von **Georg Fraude**. (Lieb. Ann. **202**. 153—72; C.-Bl. 1879. 277.)

Ad. Claus, Zur Kenntniss der *Nitrobenzoesäure*. Vf. theilt Versuche mit, welche die Annahme Fittica's von der Existenz einer vierten Nitrobenzoësäure, die Letzterer neuerdings auch auf ein viertes Nitrophenol ausgedehnt hat, definitiv zu beseitigen bestimmt sind. (Ber. Chem. Ges. **13**. 891—96. 10. Mai. [April.] Freiburg i. B.)

W. H. Greene, Ueber *Acetobenzoesäureanhydrid*. Vf. corrigirt einige Angaben Loir's über diese Säure (**79**. 676). Er hat die Versuche desselben mit folgenden Resultaten wiederholt. Wenn man HCl in Acetobenzoësäureanhydrid einleitet, so ist die Wirkung immer dieselbe, gleichviel auf welche Weise das Anhydrid dargestellt war. Arbeitet man weiter unter 100°, so gesteht die Flüssigkeit alsbald zu einer Masse, und die Röhre, welche das Gas zuleitet, verstopft sich. Zwischen 55 und 60° destillirt Acetylchlorid; aber man ist genöthigt, stärker zu erwärmen, um die Abscheidung der Benzoësäure im festen Zustande zu verhüten. Das Product, welches unter 120° destillirt, ist Acetylchlorid u. Essigsäure. Wenn man ein wenig stärker erhitzt und den Gasstrom beschleunigt, so wird eine kleine Menge Benzoylchlorid mit übergeführt. Sättigt man das Acetobenzoylanhydrid in der Kälte bis zum Festwerden, so enthält das Product Acetylchlorid, Essigsäure, Benzoylchlorid und Benzoësäure. Die Reaction ist also der Theorie gemäss verlaufen. Gegen Chlor verhält sich das Anhydrid ebenfalls gleich, welches auch sein Ursprung ist; es entsteht Acetylchlorid, Chlor, Benzoësäure, Benzoylchlorid und Chloressigsäure. Erhitzt man auf 140—150° vor dem Einleiten des Chlorstromes, so sind die Hauptproducte die beiden erstgenannten. Die hier entstehenden Producte lassen sich weit schwieriger trennen als die durch HCl entstehenden. Denn das Benzoylchlorid siedet bei 198° und die Chloressigsäure bei 186°.

Durch diese Thatsachen ist die Angabe Loir's, dass zwischen dem Benzoat des Acetyls und dem Acetat des Benzoyls gewisse Unterschiede im Verhalten zu Cl und HCl existiren, widerlegt: Beide Körper haben die gleiche Constitution, welches auch die Art ihrer Bildung war, und ihre Reactionen sind unter gleichen Bedingungen gleich. (Bull. Par. [N. S.] **33**. 424—26. 5. Mai. Paris, Soc. Chim.)

A. Rosenstiehl, Ueber die *Constitution des Rosanilins und analoger Farbstoffe*. II. Thl. Ziehen wir nun die Consequenzen aus dem was oben (S. 300) gesagt wurde, indem wir die Eigenschaften des Rosanilins vom Gesichtspunkte der Bildung seiner Salze discutiren.

Das Leukanilin ist ein triamidirter C-H-Stoff, welcher die drei NH_2-Gruppen unter identischen Bedingungen enthält; demgemäss bildet es auch nur eine Reihe von Salzen, welche dreisäurig sind, indem jede $NH_2(R)$-Gruppe als ein primäres Amin functionirt.

$3(NH_2.C_6H_4) \equiv C—H$	$3(NH_3.Cl.C_6H_4) \equiv C—H$
Paraleukanilin.	Chlorhydrat des Paraleukanilins.

Hofmann hat vergebens ein Salz, welches weniger Säure enthält, darzustellen versucht. Bei überschüssiger Base löst sich diese in der concentrirten Lösung des Chlorhydrates und trennt sich beim Erkalten im krystallisirten Zustande.

Lässt man auf das Rosanilin eine Säure einwirken, so ist der Vorgang anders: der erste Effect der Säure besteht darin, das Hydroxyl der Base zu eliminiren und den Aether $3(NH_2.C_6H_4)\equiv C—Cl$ zu bilden. Ueberschüssige Säure findet sich dann diesem Körper gegenüber, welcher mit dem Leukanilin vollkommen vergleichbar ist, indem er drei völlig gleichwerthige Amidogruppen enthält. Er verhält sich deshalb auch wie dieses, indem er ein dreisäuriges Salz, $3(NH_4Cl.C_6H_4)\equiv C—Cl$, giebt. Aber dies Salz besitzt nicht dieselbe Stabilität, wie das des Leukanilins, $3(NH_4Cl.C_6H_4)\equiv C—H$, indem die Substitution des elektronegativen Chlors für den elektropositiven Wasserstoff nothwendig die Wirkung hat, das Molekül weniger basisch zu machen.

Diese Deductionen stehen mit den Thatsachen in gutem Einklange. Das Rosanilin bildet nach Hofmann zwei Reihen von Salzen: eine erste einsäurige von ziemlicher Beständigkeit, entsprechend dem obigen Aether; und eine zweite mehrsäurige, unbeständige welche durch Wasser, ja selbst schon durch Eintrocknen zersetzt wird. Zwar müsste nach der hier gegebenen Interpretation das mehrsäurige Chlorhydrat vier Chloratome enthalten, während Hofmann deren nur drei annimmt; allein diese Differenz kann nicht als ein entscheidendes Argument betrachtet werden, denn 1. gestattete die Unbeständigkeit des Salzes keine genaue Analyse (Hofmann hat nur die Chloroplatinate analysirt und sagt ausdrücklich, dass er diesen Salzen nach den Platinbestimmungen, welche nur *annähernde* Resultate ergeben haben, die Formel $C_{20}H_{19}N_3.3ClH.3PtCl_2$ giebt); 2. betrachtet Hofmann das Rosanilin als ein Triamin und muss deshalb dem zweiten Salze nothwendig die Constitution eines dreisäurigen Körpers geben.

Der Verf. hält hiernach seine Deductionen für übereinstimmend mit wohl bekannten Thatsachen und resümirt diese Discussion wie folgt: Wenn das Rosanilin ein triamidirtes aromatisches Carbinol ist, so bildet es zwei Reihen von Salzen: die erste entspricht dem Aether einer einbasischen Säure; die zweite enthält die Salze dieses Aethers, welcher selbst ein dreisäuriges Amin ist.

Eine Theorie ist fehlerhaft, wenn man sie mit dem Fortschritte der Untersuchung, für die sie als Führer dienen soll, modificiren muss. Dies ist der Fall mit der Theorie der doppelten Bindung von E. u. O. Fischer. Man findet die Belege hierfür in der Geschichte des *Malachitgrüns*, welches seiner Constitution nach zur Gruppe der hier besprochenen Körper gehört. Dieser schöne Farbstoff ist neuerdings auf zwei verschiedenen Wegen erhalten worden. Das erste Verfahren besteht in der Einwirkung von Trichlorphenylmethan auf Dimethylanilin. Vf. giebt hierfür nach seiner Auffassung folgende Gleichung:

$$C_6H_5—C\equiv Cl_3 + 2[(C_6H_5N(CH_3)_2] = \underset{\text{Malachitgrün.}}{C_6H_5—CCl\equiv 2[C_6H_4.N(CH_3)_2]} + 2HCl$$

Die Base des grünen Farbstoffes würde $C_6H_5—C(OH)\equiv 2[C_6H_4.N(CH_3)_2]$ sein. Das zweite Verfahren besteht darin, zuerst das entsprechende Leukanilin durch Einwirkung von Dimethylanilin auf Benzoylaldehyd zu bereiten:

$$C_6H_5—CH\ \ O + 2[C_6H_4.N(CH_3)_2] = C_6H_5—CH\equiv 2[C_6H_4.N(C_6H_5)_2] + H_2O,$$

und dann durch Oxydation diese Leukobase in Grün umzuwandeln, welches im basischen Zustande durch die Formel $C_6H_5—C(OH)\equiv 2[C_6H_4.N(CH_3)_2]$ ausgedrückt wird. Diese so einfache Interpretation der Thatsachen ist durch die Entdecker dieser zwei Darstellungsweisen nicht angenommen worden. Da Fischer von der doppelten Bindung des Stickstoffes in den Rosanilinsalzen ausgeht, so musste er auch für das Grün dieselbe adoptiren, und Doebner, der Entdecker des Malachitgrüns, hat diese Auffassung ohne Discussion acceptirt. Hiernach wäre die Constitution des Rosanilins

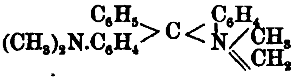
$$\begin{array}{l} NH_2.C_6H_4 \\ NH_2.C_6H_4 \end{array} > C < \begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ CH \end{array}$$

und Fischer interpretirt dem entsprechend die Umwandlung der Leukobase in Malachitgrün, durch die Gleichung:

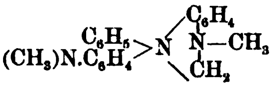
$$C_6H_5—\begin{array}{c} C \\ | \\ H \end{array}\equiv 2[C_6H_4.N(CH_3)_2] + O_2 = \begin{array}{r} C_6H_5 \\ (CH_3)_2N.C_6H_4 \end{array} > C < \begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ NCH_3 \end{array} + CH_2O + H_2,$$

d. h. um die doppelte Bindung des Stickstoffes zu erhalten, musste er annehmen, dass eins der Methyle zu Formylaldehyd verbrennt. Da die Bildung des letzteren von Doebner, und mit Recht, bestritten wurde, nahm Fischer dessen Formel, nämlich $C_{23}H_{24}N_2$ an, welche CH_2 mehr als die vorige enthält und durch die Gruppirung

I.

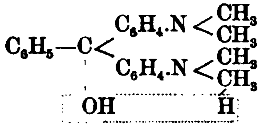


II.



I. dargestellt wird. Diese Formel entspricht der Anhydrobase, welche ebenso wenig existirt, wie das Rosanilinanhydrid. O. Fischer zieht diese Gruppirung der von Doebner gegebenen II. vor, weil er findet, dass dadurch die Analogie des Grün mit dem Rosanilin besser ausgedrückt wird. Es ist indess leicht, hiergegen geltend zu machen, dass im Rosanilin der Stickstoff dreiwerthig, im Malachitgrün aber fünfwerthig angenommen wird.

Um die Umwandlung der Base des Grün in Salze darzustellen und dem Austritte von Wasser Rechnung zu tragen, nehmen sie an, dass sich das Hydroxyl des Carbinols mit dem H eines Methyles zu H_2O vereinigt, und die Verbindung zwischen dem C des Methans und dem des methylamidirten Phenyls nach dem Schema

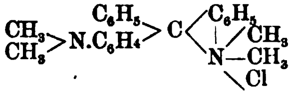


erfolgt. Der Fehler dieses Raisonnements liegt darin, dass nirgends der Gegenwart der Säure Rechnung getragen ist, welche den für die Bildung des Wassers nothwendigen Wasserstoff hergiebt und die Annahme einer Verstümmelung der CH_3-Gruppe überflüssig macht.

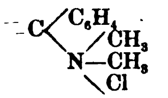
Der Vf. formulirt die Reaction einfach:

$$C_6H_5-C(OH)=2[C_6H_4.N(CH_3)_2] + C_6H_5 = C_6H_5-CCl=2[C_6H_4.N(CH_3)_2] + H_2O.$$

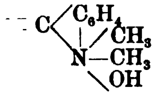
Der Weg, den die genannten Autoren eingeschlagen haben, nöthigt zu immer weiter gehenden Complicationen, welche ihren Culminationspunkt bei dem Versuche, die Salze der oben formulirten Base zu construiren, erreichen. In der That ist nach ihnen das Chlorhydrat:

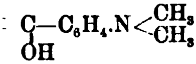


Sie sind also genöthigt, bei dieser so einfachen Reaction, welche in nichts anderem als in der Sättigung einer Base durch eine Säure besteht, folgende Phasen anzunehmen: 1. der H der Salzsäure fixirt sich auf CH_2 und reconstruirt Methyl; 2. die doppelte Bindung zwischen CH_2 und N wird gelöst und 3. das Chlor nimmt den durch diese Lösung frei gewordenen fünften Platz am Stickstoffe ein, welcher als fünfwerthiges Element functionirt. Hier aber bietet sich eine neue Schwierigkeit dar, welche durch eine neue Auseinandersetzung beseitigt werden muss. Die Gruppe



gehört zur Classe der quartären Ammoniummolek., deren Chlor sich, wie man weiss, nur schwer gegen Hydroxyl austauscht; man braucht im Allgemeinen Silberoxyd zu dieser Substitution, während im Malachitgrün dieser Austausch ebenso leicht von statten geht, wie bei den Salzen des Rosanilins. Die genannten Autoren beseitigen diese Schwierigkeit, indem sie annehmen, dass der Stickstoff dadurch, dass er mit dem Triphenylcarbinol verbunden ist, recht wohl besondere Eigenschaften annehmen kann. Implicite wird angenommen, dass die Alkalien auf die Gruppe in zwei Phasen wirken: zuerst wird das Chlor durch Hydroxyl ersetzt, indem sich das entsprechende Ammoniumoxyd III. bildet; dann bricht die doppelte Bindung und das Carbinol wird regenerirt IV.

III. 

IV. 

Vergleicht man diese sehr complicirte Erklärung des Vorganges mit der Formel, welche Vf. oben gegeben hat:

$$C_6H_5-CCl=2[C_6H_4.N(CH_3)_2] + NaHO = C_6H_5-C(HO)=2[C_6H_4.N(CH_3)_2] + NaCl,$$

so treten die Analogien zwischen den Salzen des Grün und denen des Rosanilins mit einer Klarheit hervor, die nichts zu wünschen übrig lässt. Die für das Malachitgrün charakteristische Gruppirung $C_6H_5-\overset{|}{C}=2[C_6H_4.N(CH_3)_2]$ bleibt von der Reaction unberührt,

und so ebenfalls bei allen übrigen Metamorphosen, so dass man diese Gruppe durch ein Symbol, z. B. V, ersetzen könnte, und man würde dann die einfache Gleichung

$$\underset{\text{Malachitgrün}}{VCl} + NaHO = NaCl + \underset{\text{Base des Grün}}{VHO}$$

haben, in welcher V ein elektropositives Radical ist. Diese Vereinfachung rührt einzig u. allein daher, dass man sich keine Hypothesen über die Bindungsweise des Stickstoffes gemacht hat, welcher im Malachitgrün keine anderen Eigenschaften besitzt als im Rosanilin.

Die Arbeiten von E. und O. Fischer über das Methylanilin-Violet geben zu ähnlichen Erwägungen Stoff, doch würde dies nur eine Wiederholung des Gesagten sein. Verf. erwähnt nur beiläufig, dass jene Autoren die Identität dieses Violet mit dem Violet von Hofmann für erwiesen halten. Ihm scheint dies nicht der Fall zu sein. Die Frage ist durch H's. Arbeiten aus dem Jahre 1873 nicht entschieden, auch nicht durch die Darstellung der Leukoderivate, da diese zu unbeständig sind, um eine vergleichende Prüfung zu gestatten. Wenn man nur den Bildungsweisen Rechnung tragen will, so kommt man zu zwei verschiedenen Formeln: das Methylanilin-Violet wird durch die Formel V., und das Hofmann-Violet, welches ein Pararosanilinderivat (Pentamethylpararosanilin) ist, durch VI. auszudrücken sein.

$$\text{I.}\ \begin{matrix}C_6H_5\\ C\,H_3\end{matrix}{>}N{-}\underset{Cl}{C}{-}2[C_6H_4.N(CH_3)_2]; \qquad \text{II.}\ \underset{Cl}{C}\begin{matrix}\diagup C_6H_4.NH.CH_3\\ \diagdown 2\,[C_6H_4.N.(CH_3)_2].\end{matrix}$$

Sollen beide identisch sein, so müsste sich im ersten eine moleculare Umlagerung vollziehen, welche zwar nicht unmöglich ist, aber doch sicher dargethan sein müsste.

Es ist oben gezeigt worden, dass die doppelte Bindung des Stickstoffes zur Erklärung der Erscheinungen nicht nöthig ist, und dass sie letztere nur erschwert. Zu welchem Zwecke ist sie dann aber angenommen worden? Der Grund ist, dass man sie als die Ursache der Färbung betrachtet. Das freie Rosanilin ist farblos: in ihm existirt die doppelte Bindung nicht. Die Salze dagegen sind gefärbt, was man dadurch erklärt, dass nur durch den Einfluss der Säure die doppelte Bindung eingetreten ist. Das beste Argument gegen diese Hypothese ist die Geschichte ihrer Entstehung. Graebe und Liebermann hatten die Constitution des Alizarins aufgefunden, worauf bald die Synthese desselben gelang. Sie publicirten bei dieser Gelegenheit eine Note über die Farbe der Körper und ihre Molecularconstitution (Ber. Chem. Ges. **1.** 106. 1868). Das Chinon war ihrer Annahme zufolge, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>$ und das Anthrachinon $C_{14}H_8\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>$. Die beiden Sauerstoffatome sind hiernach einmal direct und dann noch einmal durch Vermittelung des Kohlenwasserstoffes miteinander verbunden; d. h. sie haben eine doppelte Bindung. G. und L. vermuthen, dass diese eigenthümliche Bindungsweise die Ursache der Färbung ist, und stützen diese Ansicht durch folgende Erwägung. Man weiss, dass durch Reduction die meisten Farbstoffe entfärbt werden, die Wirkung des Wasserstoffes auf Chinone besteht nun darin, dass er die beiden Sauerstoffatome trennt und Hydrochinone bildet: $C_6H_4{<}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ und $C_{14}H_8{<}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$. Durch Verallgemeinerung kam man zu dem Schlusse, dass jedesmal, wenn Entfärbung eintritt, eine doppelte Bindung aufgehoben wird, und somit erscheint letztere als die Ursache der Färbung. Heute, da die Constitution des Anthrachinons besser bekannt ist, wissen wir, dass die beiden Sauerstoffatome miteinander nicht direct verbunden sind, und niemand denkt mehr daran, eine doppelte Bindung als Ursache der Färbung der Anthrachinone anzunehmen. Man weiss auch, dass nicht alle Reductionsproducte durch Addition von Wasserstoff, welche zur Klasse der Hydrochinone gehören, farblos sind, z. B. die Wasserstoffderivate des Alizarins, des Purpuroxanthins, des Pseudopurpurins, welche zwar keine Farbstoffe sind, aber doch eine eigene Färbung besitzen. Man könnte noch das Nitroform, das Nitranilin und die Nitrophenole citiren, welche Farbstoffe sind, ohne dass man in ihrem Molekül eine ähnliche Doppelbindung annehmen kann, wie die oben besprochene. Die theoretischen Anschauungen G's. und L's. haben also in der Folge keine Bestätigung gefunden; warum also soll man sie wieder aufnehmen und in die Familie des Rosanilins übertragen? Auch die geistreichen Erörterungen, welche Witt über Körperfarbe und Constitution angestellt hat, haben zu keiner Lösung der Frage geführt. Die Wahrheit ist, dass wir die Ursache der Färbung nicht kennen, ebensowenig wie uns die Ursache anderer Körpereigenschaften bekannt ist. Trotz der dankenswerthen Anstrengungen, die zur Aufklärung dieser Frage gemacht worden sind, ist es doch das Richtigste, unserer Unkenntniss einzugestehen, und die Frage vorläufig unentschieden zu lassen. (Bull. Par. [N. S.] **33.** 426—35. 5. Mai. Paris. Soc. Chim.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

J. Brynych, *Der Rauminhalt der Hefezellen als Factor der natürlichen Degeneration.* Wenn die Gährung als Chemie der Lebenserscheinungen bezeichnet wird, so wäre die Gährung im engeren Sinne die Chemie der Lebenserscheinungen des einfachsten lebenden Organismus, der selbständigen elementaren Zelle, und der chemische Process des Gährens seiner Wesenheit nach eine Erscheinung, die in dem engsten Zusammenhange mit dem vitalen Processe steht, mit ihm beginnt, mit ihm endigt. Der chemische Process der Gährung ist aber abhängig von dem Verlaufe des Lebensprocesses, d. h. sowohl von der günstigen Organisation des Fermentes, wie von der günstigen Zusammensetzung der Nährstoffe. Letztere lässt sich beim Brauen durch gehörige Zubereitung der Bierwürze erreichen. Eine tadellose Organisation des Fermentes wird aber selbst durch die Auswahl guter, gesunder Hefe nicht erreicht, denn es wirkt hierbei überdies ein Factor mit, dessen störende Wirkung man aus der freiwilligen und ununterbrochenen Degeneration oder Entkräftung der Hefezellen während deren Gährthätigkeit ersieht.

Die Unbedeutendheit der Hefezelle bedingt allein deren reges Leben, indem sie einen raschen Stoffwechsel ermöglicht. Die Oberfläche eines Körpers wird nämlich im Verhältniss zu seinem Fassungsraume um so grösser, je kleiner der Körper selbst wird, so zwar, dass z. B. eine Hefezelle von 8 mmm Durchmesser eine relativ viel grössere Oberfläche hat, als eine zweite von 14 mmm Durchmesser wie der Zelleninhalt, so ist auch die Flüssigkeit ausserhalb der Zelle mehr weniger zur Diffussion geeignet, und es lassen während gleicher Zeiten kleinere Zellen nach dem Gesetze der Diffussion mehr Flüssigkeit durch ihre Membran ein und aus, als es bei grösseren Zellen der Fall ist. Die Grösse der Hefezelle schwankt meist zwischen 8—9 mmm; doch giebt es Ausnahmefälle, bei denen selbst 14 mmm Durchmesser erreicht wurde, andererseits auch weniger als 7 mmm. Aus der nachstehenden Tabelle ist das Verhältniss der Oberfläche der Hefezellenmembran zu deren Rauminhalte für die Hefegrössen von 6 bis 14 mm Durchmesser ersichtlich, berechnet für die ideale Kugelform der Zelle:

Durchmesser d der Zelle in mmm	Deren Oberfläche P in □mmm	Deren Inhalt O in cmmm	Verhältniss von $P:O$	Relativer Werth der diosmotischen Thätigkeit: $\frac{P}{O}$ 1000	Osmot. Höhe $v = \frac{P}{O}$ mmm
6	114,12	114,12	1 : 1	1000	1,000
7	155,33	181,22	1 : 0,863	863	1,167
8	202,88	270,58	1 : 0,750	750	1,333
9	256,77	385,16	1 : 0,666	666	1,500
10	307,00	511,67	1 : 0,600	600	1,667
11	383,57	703,21	1 : 0,545	545	1,833
12	456,48	912,96	1 : 0,500	500	2,000
13	535,73	1160,75	1 : 0,461	461	2,166
14	621,32	1449,74	1 : 0,428	428	2,333

Es ergiebt sich hieraus, wie sehr mit der zunehmenden Grösse der Hefezelle die diosmotische Thätigkeit derselben abnimmt. Graham's Satz, die osmotische Wirkung verlaufe um so rascher, je niedriger die Flüssigkeitssäule im Dialisator ist, kommt hier zur vollen Geltung. Die Geschwindigkeit der Osmose ist also nicht nur von der Qualität der Würze, deren Temperatur und der Natur der Zellenmembran abhängig, sondern auch in nicht geringem Maasse von der Grösse der activen Zelle. Wenn aber die osmotische Thätigkeit bei den kleinsten Hefezellen doppelt so gross ist als bei den grössten, so muss auch das Quantum der verwendeten Zersetzungskraft im gleichen Verhältnisse stehen. Die kleinsten Zellen übertragen daher in gleicher Zeit relativ doppelt so viel Kraft auf die Moleküle der Gährungsflüssigkeit, um deren Zucker zu zersetzen.

Angenommen nun, die Zusammensetzung der Gährflüssigkeit sei der Gährung ungünstig, was wird die unmittelbare Folge sein? Die kleineren und die grösseren Hefezellen werden, um ihren Kräfteverlust zu ersetzen, der Würze die erforderlichen Bestandtheile entnehmen, mit dem Unterschiede aber, dass dies bei den ersteren in höherem Maasse geschieht, als bei den letzteren. Tritt Mangel an solchen Bestandtheilen ein, so muss sich dieser mit einer Intensität bemerkbar machen, die dem unumgänglichen Bedürfnisse entspricht. Die natürliche Folge anhaltenden Nahrungsmangels ist Kränklichkeit. *Die kleinen Hefezellen werden dieser Kränklichkeit weit mehr unterworfen sein, als die grossen.*

Leichter noch degeneriren die Hefezellen, wenn die Verhältnisse, unter welchen sie

aufgezogen werden, sich mit ungünstiger Temperatur combiniren. Verschiedene Temperaturen haben verschiedene Effecte in den Lebenserscheinungen zur Folge. Durch Temperaturerhöhung des Mediums innerhalb gewisser Grenzen (0—30° C) wird die Rotation der activen Fermentmoleküle in geradem Verhältnisse beschleunigt, und da die Uebertragung dieser Bewegung an die Nachbarmoleküle der Zersetzungssubstanz die Grundlage der zersetzenden Thätigkeit bildet, wird auch die Grösse der zersetzenden Kraft mit der gesteigerten Molekülrotation zunehmen. Die Lebensthätigkeit beim Assimilationsprocesse steigt jedoch nicht auch im gleichen Verhältnisse; ihr sagt am besten eine bestimmte Normaltemperatur zu. Diese Ungereimtheit der beiden wichtigsten vitalen Processe hat eine Verschiebung des Gleichgewichtes in der Thätigkeit zur Folge, welche die Hefezellen durch eine unnatürliche Steigerung der Assimilation auszugleichen trachten. Hält die höhere Temperatur länger an, oder erfreuen sich die Zellen keiner besonders starken Constitution, die den zufälligen Abnormitäten der Verhältnisse Widerstaud zu bieten verursachte, so gelingt es ihnen nicht, das nothwendige Gleichgewicht herzustellen, und sie erkranken an einseitiger Entkräftung. Grosse Zellen können hierbei nie in jenem Maasse in Mitleidenschaft gezogen werden, wie die kleinen, denn das Verhältniss der Oberfläche ihrer Membran zum gesammten Zelleninhalt ist nicht so auffallend, wie dies bei den kleinen Zellen der Fall ist. Wenn auch die Rotation der Moleküle bedeutend gesteigert wird, so wird doch nicht in gleichem Maasse auch die diosmotische Thätigkeit der Membran erhöht, d. h. der Zellinhalt wird nur jene Zuckermenge zersetzen können, welche die Membran durchlässt.

Daraus ist ersichtlich, dass die gewöhnliche Ansicht, wonach die grösseren Hefezellen als stärker und zum Samen geeigneter gelten, auch hier ihre Begründung findet; nur ist der wahre Werth der Hefe nicht *ausschliesslich* in deren räumlicher Ausdehnung gelegen, sondern darin, dass bei einer bestimmten Grösse der Hefezelle, bei welcher der Flächenraum der durchlässigen Zellhaut gerade dem Inhalte des wirksamen Plasma entspricht, sich alle Thätigkeiten der Zelle in einem günstigen Gleichgewichte befinden, und der Lebensprocess dann normal verlaufen kann.

Wird Hefe in eine auf eine bestimmte Temperatur abgekühlte Würze gebracht, so werden jene Zellen, deren normaler Thätigkeit die Temperatur nicht entspricht, allmälig in ihrer Gährungsthätigkeit nachlassen, später in ihrem Wachsthum zurückbleiben und schliesslich auch in ihrer Lebensthätigkeit. So entledigt sich eine Hefe, die durch längere Zeit bei einer bestimmten constanten Temperatur gehalten wird, allmälig ihrer Zellen fehlerhafter Constitution, die in dem Kampfe um's Dasein unterliegen mussten. Aus dem Kampfe gehen die grösseren Zellen ihrer Zahl nach relativ und absolut vermehrt hervor, und dem Erblichkeitsgesetze gemäss finden sich deren Vorzüge auch an der nächsten Generation ausgeprägt vor. Dies ist aber nicht blos in der Hinsicht von Bedeutung, dass sich die Hefe bis zu einem gewissen Ausmasse auf natürlichem Wege selbst kräftigt, sondern auch insofern, als sich bei höherer Temperatur, die der normalen Thätigkeit der Hefezelle nicht entspricht, in unverhältnissmässiger Menge höhere Alkohole bilden. (Listy chem. **4.** 229—233. Prag. Mai.)

Musculus und **von Mering**, Ueber die *Umwandlung der Stärke und des Glykogens durch diastatische Fermente.* Die Vff. berichtigen verschiedene Angaben, die Seegen in seiner Arbeit über die Umwandlung der Glykogens durch Speichel und Pankreasferment gemacht hat: 1. Die Thatsache, dass der aus Glykogen und Amylum durch Speichel, Pankreas und Diastase entstehende Zucker kein Traubenzucker, sondern ein anderer (von Seegen Fermentzucker genannter) ist, weil er ein höheres Drehungs- und ein geringeres Reductionsvermögen besitzt, ist nicht neu: Das Product ist *Maltose* (Dubrunfaut 1847, O'Sullivan, E. Schultze, Musculus etc.), $C_{12}H_{22}O_{11}$, $[\alpha]j = + 150^{\circ}$, reducirt $^{2}/_{3}$ soviel CuO wie Traubenzucker. — 2. Der sogenannte Fermentzucker S's. ist kein chemisches Individuum, sondern ein Gemenge von Maltose und Dextrin. — 3. Dass in der todtenstarren Leber keine Zuckerart von grösserem Drehungs- und geringerem Reductionsvermögen als Traubenzucker enthalten sei, ist unrichtig: Vff. haben darin einen Zucker gefunden, welcher in beider Hinsicht mit Maltose übereinstimmt. — 4. Dass das nach Abschluss der Fermentation zurückbleibende Dextrin keine reducirenden Eigenschaften besitze, steht im Widerspruch mit allen bisherigen Erfahrungen und ist unrichtig. — 5. Dass der sogenannte Fermentzucker beim Kochen mit verdünnten Säuren sein Reductions- und Ablenkungsvermögen nicht ändere, beruht ebenfalls auf einem Irrthum. — 6. Nachdem die Vff. gezeigt, dass es nach verschiedener Ernährung (Kohlenhydrate, Albumin) in der Leber nur *ein* Glykogen gebe (**79.** 199), hat Seegen versucht, diese Thatsache als seine Entdeckung zu reclamiren (**79.** 423). Darauf antworten die Vff. mit der Anführung einer Reihe von historischen Daten, welche zeigen, dass nicht Seegen, sondern *sie* den Beweis für die Identität der verschiedenen Glykogene beigebracht haben. (Z. f. physiol. Chem. **4.** 93 bis 99. 2. März. [19. Dec. 1879.])

Ferrand, Ueber das *Salpetersäure- und Buttersäureferment.* Anknüpfend an einen Bericht über die Versuche von Schlösing und Müntz (S. 8 und 72) bespricht Vf. ein

anderes, durch sein hohes Alter ausgezeichnetes Ferment, den *Bacillus Amylobacter*, welcher bei der Fäulniss vegetabilischer Stoffe vorwiegt; wenn die Cellulose gelöst ist, drängt er ihr die Buttersäuregährung auf. Man erkennt ihn als den Buttersäure-Vibrion von PASTEUR. Ueberlässt man Fragmente junger Wurzeln von Taxus oder Cypressen auf dem Grunde von Wasser sich selbst, so entwickelt sich der Bacillus Amylobacter, greift den grössten Theil des Gewebes an und löst alle Zellenmembran vollständig von der ganzen Wurzel, zuletzt nur noch das Oberhäutchen und die Gefässe übrig lassend. In den Zwischenräumen des zerstörten Gewebes finden sich dünne Fäden in der Theilung begriffen, einzelne Stäbchen aufgeschwollen und einige eine brillante Spore tragend; in der die zerstörten Zellen ersetzenden Flüssigkeit findet sich eine grosse Zahl dieser freien Sporen. Diese Erscheinungen erfolgten auf gleiche Weise bereits in der Steinkohlenperiode, was VAN TIEGHEM in den Versteinerungen des Beckens von ST. ETIENNE erkannte, wo die faulenden Wurzeln der Coniferen sich versteinert finden; wir sehen dort den Bacillus in denselben Stadien der Entwickelung, wie er sie noch heute zeigt. Ebenso erfahren nach VAN TIEGHEM in den Mooren der Kohlenepoche wie in den jetzigen Sümpfen dieselben Pflanzen durch dasselbe Agens eine gleiche Umwandlung. Damals wie jetzt war der Bacillus Amylobacter der grosse Zerstörer vegetabilischer Organe und die Buttersäuregährung, welche er in der Cellulose wie in allen anderen Substanzen hervorruft, aus denen er seine Nahrung zieht, bewirkt eine der allgemeinst verbreiteten Erscheinungen in der organischen Natur. (L'Union pharm. **21.** 21. Arch. Pharm. [3.] 16. 379. Mitte Mai.)

A. Wernich, *Die aromatischen Fäulnissproducte in ihrer Einwirkung auf Spalt- und Sprosspilze.* Bekanntlich hört in faulenden Flüssigkeiten die Fäulniss allmälig auf und die Bacterien darin sterben ab. Vf. hat die Frage, ob diese Wirkung durch die Fäulnissproducte des Eiweisses (Phenol, Kresol, Indol, Skatol, Phenylessigsäure und Phenylpropionsäure [Hydrozimmtsäure]) hervorgebracht wird, experimentell geprüft. Fleischflüssigkeit wurde im Brütofen in Fäulniss gebracht und Pasteur'sche Nährlösung damit versetzt: ein Tropfen von jener genügte, um eine massenhafte Bacterienbildung zu bewirken. Die Entwickelung der letzteren konnte nun gehemmt werden, entweder dadurch, dass man die zu prüfende Substanz zusetzte (die Wirkung derselben nennt Vf. *Asepsis*), oder dadurch, dass man die zur Infection benutzte Substanz damit versetzt (*Antisepsis*). Nach beiden Richtungen hin wurden Versuche angestellt, ausserdem gleich Fleisch mit verdünnter Lösung der Substanz (statt mit Wasser) übergossen und die Wirkung beobachtet. Es hat sich ergeben, dass alle oben genannten Substanzen schon in kleinen Mengen kräftig fäulnisswidrige Mittel sind. Die Reihenfolge, welche diese Substanzen hinsichtlich ihres aseptischen Werthes einnehmen, ist: Skatol, Hydrozimmtsäure, Indol, Kresol, Phenylessigsäure, Phenol. Die Reihenfolge ist fast dieselbe hinsichtlich ihrer antiseptischen und antizymotischen Eigenschaft (als letztere bezeichnet W. die Eigenschaft, das Eintreten spontaner Fäulniss zu verhüten). Dagegen waren die Concentrationen, in denen die Substanzen diese Eigenschaften zeigten, verschieden, und stets war eine grössere Concentration dazu nothwendig, lebende Bacterien zu tödten (Antisepsis), wie dazu, Pasteur'sche Lösung zur Ernährung von Bacterien untauglich zu machen (Asepsis); ganz besonders stark tritt dieses beim Phenol hervor, das, wie bereits bemerkt, von allen untersuchten Substanzen am schwächsten wirkt, hier betrug der antiseptische Index 2,0 p. c., die aseptische dagegen nur 0,5 p. c. Bezüglich der antiseptischen Wirkung kommt noch die Zeitdauer in Betracht, während welcher die Substanz mit den Bacterien in Berührung bleibt. Alle diese Substanzen beschränken, resp. verhindern auch, wie Vf. gefunden, die Alkoholgährung. (Virch. Arch. **78.** 51. Med.-C.-Bl. **18.** 403—5. Berlin. Path. Inst. Salkowski's Labor. Ende Mai.)

F. Hoppe-Seyler, Ueber das *Chlorophyll der Pflanzen.* Forts. v. **79.** 633. Das *Chlorophyllan* giebt beim Schmelzen mit Kali eine flüssige Ammoniakbase mit niedrigem Atomgewichte, oder vielleicht Ammoniak selbst, ausserdem im Rückstand, neben einer noch nicht näher untersuchten Substanz, eine in Aether lösliche purpurrothe Säure, welche nach dem Eintrocknen mit Alkohol und etwas Natriumcarbonatlösung und Extrahiren des Rückstandes mit Alkohol eine prachtvoll purpurrothe, stark fluorescirende Lösung giebt, bei deren Verdunstung ein purpurrother in Wasser leicht löslicher Körper erhalten wird. Dies Natriumsalz wurde in das Bariumsalz umgewandelt und letzteres analysirt: $(C_{21}H_{35}O_3)_2Ba$. Die demselben entsprechende Säure, $C_{20}H_{34}O_3$ nennt Vf. *Dichromatinsäure* wegen ihres zweifarbigen Fluorescenzlichtes. Auf die Beschreibung des optischen (spektroskopischen) Verhaltens sei verwiesen. — Beim Eindunsten ihrer ätherischen Lösung scheidet die Dichromatinsäure ein violetschwarzes Zersetzungsproduct ab, ebenfalls eine Säure, dessen Natur nicht genau festgestellt werden konnte. Ein anderes Zersetzungsproduct entsteht beim Versetzen der wässerigen Lösung der dichromatinsauren Alkalien mit überschüssiger Säure oder beim Schütteln des Barytsalzes mit verdünnter Salzsäure. Dies Product wurde durch vorsichtige Neutralisation der sauren bläulich-purpurrothen Lösung mit Barytwasser als bräunlicher, flockiger Niederschlag erhalten. Die saure Lösung zeigt in ihren Lichtabsorptionsverhältnissen sehr auffallende Aehnlichkeit mit der aus Hämoglobin durch Einwirkung starker Säuren, reichlich aus Hämatin durch Säuren oder durch Reductionsmittel

erhaltenen unter dem Namen *Hämatoporphyrin* von dem Vf. beschriebenen Substanz (Physiol. Chemie **3.** 393 und 397). Der Vf. nennt diesen Körper *Phylloporphyrin* und giebt das optische Verhalten desselben an.

Vf. bemerkt schliesslich in Bezug auf das krystallisirte Chlorophyll von Gautier (S. 37), dass es ihm ein Gemenge von Erythrophyll, Chlorophyllan und etwas Wachs zu sein scheint, und weist die Prioritätsansprüche des Genannten zurück, da die einzige Notiz über diesen Körper im Bull. Soc. Chim. (a. a. O.) nichts Näheres über denselben noch dessen Darstellung angiebt. (Z. f. physiol. Chem. **4.** 193—203. 5. Mai. Strassburg.)

O. Loew, Ueber *Lecithin und Nuclëin in der Hefe.* Entgegnung auf die letzte Mitth. von Hoppe-Seyler (**79.** 774) über diesen Gegenstand. (Pflüger's Archiv **22.** 62—68. Mitte Mai. München.)

T. L. Phipson, *Aufbewahrung der Palmellinlösung.* Die Lösung, welche man erhält, wenn man Wasser über getrocknete Palmella cruenta stehen lässt (**79.** 582), ist leicht dem Verderben ausgesetzt und verliert ihre schön roth-gelbe dichroitische Färbung in kurzer Zeit. Von allen Mitteln, die zur Conservirung versucht werden, hat sich nur Aether wirksam erwiesen: Man setzt davon soviel zu, dass nach dem Schütteln noch eine Schicht auf der wässerigen Flüssigkeit stehen bleibt. So lange diese stark nach Aether riecht, ist eine Zersetzung nicht zu befürchten. (Chem. News. **41.** 216. 7. Mai. [24. April.] Putney.)

Alexander Müller, *Oxalsäure in Runkelrübenblättern.* Nach den Untersuchungen des Vf's. sollen in 100 Pfd. frischer Runkelrübenblätter 4 Pfd. Oxalsäure enthalten sein, wovon $^1/_3$ in gelöster Form zugegen ist. Wenn man nun bedenkt, welche grosse Mengen Runkelrübenblätter das Rindvieh häufig verzehrt, so lassen sich die bösartigen Zufälle von Abweichen und andere Verdauungsbeschwerden nach dem Genusse dieses Futtermittels erklären, denn Oxalsäure ist für den thierischen Organismus Gift und erzeugt leicht Entzündung der Schleimhäute des Verdauungsapparates. Einmachen der Blätter unter Zusatz von Kreide dürfte diese Unannehmlichkeiten verhindern, weil dadurch die gelöste Oxalsäure in oxalsauren Kalk verwandelt wird, der in dem schwach sauren Magensafte nicht löslich ist. Im Anschlusse an die vorstehende Mittheilung nimmt **C. Scheibler** Veranlassung, zu bemerken, dass auch der *Runkelrübensamen* sehr erhebliche Mengen von Oxalsäure in freier und gebundener Form enthält, welche durch Wasser ausgelaugt werden können, eine Thatsache, die derselbe bereits vor mehreren Jahren festgestellt, aber bisher nicht bekannt gemacht habe. (N. Zeitschr. f. Rüb.-Z.-Ind. 220. 1880.)

H. Pellet, Ueber die *Constanz der Zusammensetzung gewisser Pflanzen.* Analyse von *Soya hispida* Moench. oder *Glycina hispida.* Die Samen der Soya hispida oder chinesischen Erbse, welche zur Fabrication des *Erbsenkäses* benutzt werden, zeigen eine auffallend übereinstimmende Zusammensetzung. Vf. erhielt 3 Proben: Nr. I. aus China, Nr. II. aus Ungarn, Gegend von Presburg, Nr. III. geerntet bei Etampes in Frankreich.

	Nr. I.	Nr. II.	Nr. III.
Wasser	9,000	10,160	9,740
Fett	16,400	16,600	14,120
Proteïn	35,500	27,750	31,750
Stärke, Dextrin etc.	3,210	3,210	3,210
Cellulose	11,650	11,650	11,650
Ammoniak	0,290	0,274	0,304
Schwefelsäure	0,065	0,234	0,141
Phosphorsäure	1,415	1,554	1,631
Chlor	0,036	0,035	0,037
Kali	2,187	2,204	2,317
Kalk	0,432	0,316	0,230
Magnesia	0,397	0,315	0,435
Unlöslich in Säuren	0,052	0,055	0,061
Natron, Eisen, Verlust	0,077	0,104	0,247
Verschied. org. Subst.	19,289	25,539	24,127
	100,000	100,000	100,000
Stickstoff d. Ammoniaks	0,230	0,225	0,250
Eiweiss-Stickstoff	5,680	4,440	5,080
Gesammt-Stickstoff	5,910	4,665	5,330
Stickstoff, direct best.	5,910	4,720	5,440
Asche + Kohlensäure	4,86	4,87	5,15
Lösl. Subst., unlösl. in sied. Was. u. Essigs.	67,10	68,40	65,80

Die Zusammensetzung der Aschen ist folgende:

	Nr. I.	Nr. II.	Nr. III.
Kohlensäure . .	4,10	1,20	1,00
Phosphorsäure . .	29,13	31,92	31,68
Schwefelsäure . .	1,37	4,80	2,74
Chlor . . .	0,75	0,75	0,75
Kali . . .	45,02	45,27	45,02
Kalk . . .	8,92	6,50	4,48
Magnesia . . .	8,19	6,48	8,47
Unlöslich . . .	1,10	1,10	1,20
Spur Eisen, Natron etc.	1,50	2,15	4,83
	100,17	100,17	100,17
—O für Chlor . .	0,17	0,17	0,17
	100,00	100,00	100,00

Die Menge der Phosphorsäure ist wenig variabel, ebenso Kali, beide zusammen machen $^2/_3$ der Asche aus. Etwas mehr schwankt der Gehalt der alkalischen Erden. Die mittlere Menge Phosphorsäure für 100 Thle. Pflanzensubstanz beträgt 1,53 und die des Ammoniaks 0,29; die NH_3-Menge, welche dem Verhältnisse 71 : 17 entspricht, ist 0,36. Es ist also mehr NH_3 vorhanden, als erforderlich wäre, wenn die MgO allein als Ammoniumdoppelphosphat in die Pflanze träte; daher muss ein Theil des NH_3 als Kaliumdoppelphosphat vorhanden sein. Wegen des reichen Phosphorsäuregehaltes enthält die Asche wenig Kohlensäure. (C. r. **90.** 1177—80. [17.*] Mai.)

Watson Smith, Zusammensetzung *der Asche des Holzes zweier Eucalyptusarten.* Das Holz von E. rostrata (*rother Gummibaum*) ist dichter als das von E. globulus (*blauer Gummibaum*), seine Rinde dünner und glätter. Die Untersuchung ergab:

	Eucalyptus rostrata	*E. globulus*
Aschenprocente . . .	2,52	2,01
Kali	9,50	25,00
Natron	3,40	
Magnesia . . .	6,30	6,47
Kalk	43,80	35,08
Eisen- und Al-Phosphat	0,78	1,07
Manganoxydul . .	Spur	Spur
Kieselsäure . . .	0,29	0,34
Schwefelsäure . .	1,57	1,55
Chlor	0,60	0,85
Sand und Kohle . .	1,77	1,04

(Chem. N. **41.** 248—49. 28. Mai. [9. März.] Manchest. Lit. and Phil. Soc.)

C. Preusse, Ueber das *Verhalten des Vanillin im Thierkörper.* Vf. hat vergleichende Versuche mit künstlichem Vanillin und alkoholischem Vanillenextract an Kaninchen angestellt. Die Wirkungen waren im Allgemeinen dieselben. Jenes wurde in Dosen von 2 g täglich gegeben; nach Genuss von 8 g verminderte sich die Fresslust, nach 20 g erfolgte nach vorgängiger Schwäche der Hinterextremitäten der Tod (durch Inanition). Von dem Extracte wurden bis zum Tode 150 g verabreicht. Eine solche Quantität entspricht mehreren Pfund Vanille. Bezüglich der Ausscheidung aus dem Körper wurde Folgendes festgestellt: Unverändertes Vanillin geht im Thierkörper nur spurenweise in den Harn über und wird als Aethersäure ausgeschieden; das Vanillin wird zu Vanillasäure oxydirt, welche zum geringsten Theile ungepaart, zum grössten Theile als Aethersäure ausgeführt wird. (Z. f. phys. Chem. **4.** 209—13. 5. Mai. Berlin.)

Ch. Flauhaut, Die *Entstehung des Chlorophylls* und der Pflanzenfarben ohne Licht. (Bull. de la Soc. bot. **26.** 249 u. 268; Naturf. **13.** 141—44.)

Fr. Farsky, *Grobe und feine Superphosphate.* In der Praxis werden feinkörnige Superphosphate den grobkörnigen bevorzugt, da sie sich leichter im Boden vertheilen lassen und dadurch möglichst vollständige Ausnutzung gewähren. Diese Ansicht von dem grösseren Werthe feinkörniger Superphosphate ist jedoch nach den Ergebnissen der einschlägigen Versuche des Vfs. eine irrige. Die diesbezüglichen Versuche am Felde, sowie die sich hieran anknüpfenden chemischen Untersuchungen, für welche Vf. zahlreiche Be-

leganalysen beibringt, führten nämlich zu nachfolgenden überraschenden, aber unzweifelhaften Resultaten:

1. Die feinkörnigen Superphosphate enthalten weniger lösliche Phosphorsäure, als die grobkörnigen. Aus diesem Grunde muss ein Superphosphat ungleichen Kornes möglichst gut durchgemischt werden, sofern gleiche Effecte erzielt werden sollen.

2. Feinkörnige Superphosphate verlieren ihre Phosphorsäure (durch Bildung sogen. „zurückgegangener“ Phosphorsäure) schneller als grobkörnige. Wo man rasche Wirkung wünscht, sind deshalb besser grobkörnige, für andauernde Wirkung dagegen feinkörnige Superphosphate zu verwenden.

3. Der Werth des Superphosphates ist somit abhängig von dem Düngungszwecke u. dem Feinheitsgrade. Grobkörnige Superphosphate bringen ihre Phosphorsäure rascher in Verkehr und erzielen raschere, resp. öftere Verzinsung des Capitals.

4. Will man mit feinen Superphosphaten den gleichen Effect erzielen, wie mit gröberen, so ist dichteres Streuen nothwendig.

5. Nach feinem Superphosphate ist der Saatenstand gleichmässiger, weil dabei die Phosphorsäure gleichmässiger vertheilt ist und doch auch schon auf die erste Saat Einfluss ausübt.

6. Für dichte Saaten dürfte es zweckmässiger sein, feine Superphosphate zu verwenden; für Pflanzen, die in bestimmten Entfernungen gesteckt werden, gröbere Superphosphate.

7. Besonders feine Superphosphate sollten nicht frühzeitig vor dem Säen eingeackert sondern zu gleicher Zeit mit dem Samen gestreut werden, weil sie sonst viel Phosphorsäure verlieren, noch bevor gesäet ist. (Listy chem. **4.** 161—66 und 196—201. Tabor, März.) —

H. Ritthausen, Berichtigung zu der Mitth. von Sivers: Ueber den *Stickstoffgehalt des Sumpfbodens*, **79.** 774. (Landw. Vers.-St. **25.** 169—71. Mai.)

Alexander Müller, Zur *Spüljauchenrieselung bei Berlin.* (Landw. Ver.-Stat. **25.** 177—93. Mai. Berlin.)

Kleine Mittheilungen.

Fortschritte bei Entphosphorung des Roheisens. Nach einem Vortrage von Gautier, mitgetheilt von Franz Kupelwieser. Dieser Vortrag wurde am 9. Jan. 1880 im Verein der Civilingenieure zu Paris gehalten. Gautier bezieht sich auf einen früheren Vortrag (v. 4. Juli 1879), in welchem er diese wichtige Frage der Entphosphorung des Eisens klarlegte. Zwei Processe hatten schon damals Resultate von gewisser Bedeutung geliefert, und zwar: der Thomas-Gilchrist-Process, welcher es ermöglicht, aus so phosphorreichen Roheisensorten, wie die von Cleveland etc. es sind, Bessemer-Metall zu erzeugen, und der Process von Krupp oder Narjes-Bender, mit dessen Hülfe man theilweise entphosphortes Roheisen erzeugt, welches beim Puddlings- oder Siemens-Martin-Process Verwendung finden kann.

Der *Thomas-Gilchrist-Process,* über welchen verschiedene Mittheilungen auf dem Meeting des Iron and Steel Institutes zu London gemacht, und Erfahrungen, welche man auf den Hütten von Bolckow & Vaughan erhielt, veröffentlicht wurden, ist in folgender Weise zu charakterisiren: 1. Anwendung einer dolomitischen Ausfütterung der Converter. — 2. Zusatz eines Gemenges von Kalk und Eisenoxyd bei Beginn der Arbeit, um die erzeugte Kieselerde und Phosphorsäure zu binden. — 3. Nachblasen über jenen Zeitpunkt, in welchem der gewöhnliche Bessemerprocess unterbrochen wird. — 4. Bestimmung des Endes der Entphosphorung durch eine Reihe von Proben. — Unter diesen Bedingungen erhielt man aus Roheisensorten, welche 1,5 p. c. Phosphor enthielten, weiches, kohlenstoffarmes Bessemer-Metall, welches nicht mehr als 0,15 p. c. Phosphor hatte. Allein man hatte bei dieser Arbeit stets an einem kalten Gang der Chargen zu leiden. Um eine grössere Menge von Auswurf zu vermeiden, arbeitete man mit kleinen Einsätzen in grossen Convertern, wodurch aber die Wärmeverluste durch Ausstrahlung vermehrt wurden. Der Zusatz von Eisenoxyd drückte die Schlusstemperatur wesentlich herab, und endlich verlor man am Ende der Arbeit viele kostbare Zeit durch das fortwährende Probenehmen.

Um diesen Uebelständen zu begegnen, verarbeitete man siliciumreiche Roheisensorten (bis zu 3 p. c. Siliciumgehalt), verfiel dadurch aber in einen andern Fehler, indem grosse Mengen basischer Zuschläge nothwendig wurden, da die Schlacke nicht mehr als 20 p. c. Kieselerde enthalten darf, wenn die gebildeten Phosphate nicht wieder zerlegt werden sollen. Bei der Rückkohlung mit Spiegeleisen würde sonst eine theilweise Rückführung des Phosphors in das gereinigte Metall stattfinden, indem das Mangan des Spiegeleisens oder das durch Einwirkung des Kohlenstoffes auf das Eisenoxyd gebildete Kohlenoxydgas reducirend auf die Phosphate der Schlacke einwirken würde.

Diese Reactionen erfolgen mit einer gewissen Lebhaftigkeit, weshalb der Zusatz von Spiegeleisen in kleineren Mengen gemacht werden musste, um das zu heftige Herausschleudern der Schlacken aus dem Converter zu vermeiden. Das erhaltene Metall war kalt; die Pfannenrückstände vermehrten den Abfall, so dass man 1200 kg flüssiges Roheisen brauchte, um 1000 kg Ingots zu erhalten, während 1130 bis 1140 kg hinreichen, wenn man reines Roheisen verarbeitet und den gewöhnlichen Bessemerprocess anwendet. Die Walzabfälle erreichten im Laufe des Monates Mai etwa 10 p. c., kamen aber nie auf 5 p. c. herab. Es handelte sich daher nur mehr darum, entsprechende Fortschritte zu machen, um die Erfindung der Herren Thomas und Gilchrist in die Praxis einzuführen.

Fortschritte in England. Die erste Frage, mit deren Lösung sich die englischen Ingenieure beschäftigten, betraf die Verminderung der basischen Zuschläge, weil dieselben stets abkühlend einwirkten. Man verminderte die Menge von Eisenoxyd und suchte in ähnlicher Weise Kalk in den Converter einzublasen, wie man dies vor Zeiten beim Verarbeiten von lichter grauen Roheisensorten in Neuberg mit Kohlenpulver machte. Auf diese Weise konnte man die Hälfte von Phosphor abscheiden, während noch 2,5 p. c. Kohlenstoff zurückblieben. Bei der älteren gewöhnlichen Methode hingegen waren nur 5 bis 6 p. c. des Phosphorgehaltes abgeschieden, wenn der Gehalt an Kohlenstoff auf 3,5 bis 2,5 p. c. herabgesunken war. Durch die Umgehung des Zuschlages von Eisenoxyd wurde die Abkühlung vermindert und die Ausfütterung des Converters geschont, da die Schlacke weniger corrodirend war; hingegen bildeten sich aber im Halse des Converters Ansätze, weshalb man die Gestalt desselben verändern musste. Man setzte auf die halbkugelförmige Gestalt noch einen geraden, wenig verengten abgestutzten Kegel auf, sodass die Gase frei entweichen konnten, und die herumgeschleuderten Materialien wieder in das Bad zurückfielen. Um die Explosionen, welche durch die lebhafte Reactionen des Kohlenstoffes des Spiegeleisens oder Ferromangans auf das Eisenoxyd am Ende des Processes hervorgerufen wurden, zu vermeiden, nahm man zum Silicium Zuflucht, welches bei seiner Einwirkung auf das Eisenoxyd keine gasförmigen Producte bildet, indem folgende Reaction keine Veranlassung zu Explosionen giebt $2 Fe_3 O_4 + Si = 6 FeO + SiO_2$. Da aber der im Eisensilicid enthaltene Kohlenstoff auch auf das Eisenoxyd des Metallbades einwirkt, $Fe_3 O_4 + C = 3 FeO + CO$, so wird Si auch wieder zerlegend auf CO einwirken und Kohlenstoff erzeugen, welcher im Metallbade aufgelöst wird: $Si + 2 CO = 2 C + SiO_2$. Es ist dies dieselbe Reaction, auf welcher die Erzeugung des blasenfreien Stahlgusses mit Hülfe des Eisensilicides beruht.

Der Zusatz von Silicium wurde zu Eston in Form eines grauen Roheisens mit 3 p. c. Silicium-Gehalt gegeben. Entsprechend der eben angeführten Theorie wurde die Bildung von Kohlenoxydgas, welche bei überblasenen Chargen einen gefährlichen Charakter annahm, unterdrückt, und es konnte die erforderliche Menge von Spiegeleisen leicht zugesetzt werden, um die letzten Spuren der Kürze zu benehmen und das Metall auf den verlangten Grad der Kohlung zu bringen.

In Frankreich zog man die Anwendung des Eisen- und Mangan-Silicides vor, wodurch wesentliche Vortheile erreicht wurden. Man kam mit einmaligem Zusatze aus, da man die Bildung des Kohlenoxydgases auf ein Minimum reducirte, weil die an Silicium so reichen Legirungen selten mehr als 1,5 p. c. Kohlenstoff enthalten. Da endlich gleichzeitig Si und Mn vorhanden ist, so musste sich nach der Oxydation derselben eine sehr leicht flüssige Schlacke bilden und dadurch wesentlich zur Gleichförmigkeit des Schlussproductes beigetragen werden.

In England wandte man das Eisen-Mangan-Silicid nie an, sondern nur siliciumreicheres Roheisen, weshalb auch nicht jener Erfolg, den man erwartete, erreicht wurde.

Die Versuche von Eston haben aber ein sonderbares Phänomen zur Genüge erwiesen. Das auf 0,140 p. c. entphosphorte Metall hatte nach dem Zusatze von Spiegeleisen 0,235 p. c. Phosphor. Die Einwirkung des im Spiegeleisen enthaltenen Kohlenstoffes und Mangans auf die Phosphate der Schlacke musste somit eine Rückführung des Phosphors, welche oft nahe 0,1 p. c. betrug, verursachen. Das Silicium, welches die Bildung des Kohlenoxydgases verhinderte, verminderte gleichzeitig auch die Rückführung des Phosphors, so dass man veranlasst wäre, die Vermehrung des Phosphorgehaltes der Einwirkung des Kohlenoxydgases auf die Schlacke zuzuschreiben.

Zu Eston wurde noch ein anderes Mittel versucht, um die Rückführung des Phosphors zu verhindern. Man goss Metall und Schlacke in eine Pfanne, welche am Boden mit einer Ausgussvorrichtung versehen war, so dass man das Metall vor Zusatz des Spiegeleisens vollkommen von der Schlacke trennen konnte. Diese Anordnung entsprach zwar ganz gut, aber sie führte eine starke Abkühlung herbei.

Um den Verlauf des Processes zu erläutern, hat Richards dem Meeting des Iron and Steel Institute zu Liverpool die Resultate von Proben vorgelegt, welche vom Beginne einer Arbeit in Zwischenräumen von je 3 zu 3 Minuten genommen wurden. (Siehe nächste Seite).

Probenahme nach Minuten	0	3	6	9	12	14,6	16,5	16,5
				Zusammensetzung des Metalles				
Phosphor	1,50	1,60	1,63	1,43	1,42	1,2	0,08	—
Kohlenstoff	3,50	3,60	3,40	2,40	0,90	0,075	—	—
Silicium	1,70	0,80	0,28	0,05	0,01	0	0	—
Mangan	0,70	0,62	0,55	0,37	0,28	0,13	0,10	—
Schwefel	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	—
				Zusammensetzung der Schlacke				
Kieselerde	—	32,60	42,60	36,00	35,60	33,00	15,60	16,60
Phosphorsäure	—	0,60	0,15	1,60	2,61	5,66	15,06	16,03
Eisen	—	5,65	2,00	4,60	4,80	6,15	10,45	11,35

Nach 14,5 Minuten schwand die Flamme.

Man ersieht aus diesen Resultaten, dass die in England in Anwendung gebrachten Verbesserungen auf die Aenderung in der Beschaffenheit des verwendeten Roheisens keinen Einfluss ausübten, d. h. dass man noch immer mit einem grauen, sehr siliciumreichen Roheisen, welches verhältnissmässig theuer herzustellen ist, arbeitet.

Fortschritte in Westphalen. (Bei Besprechung der in Westphalen erzielten Fortschritte reproducirt der Vortragende die Daten, welche Massenez in der Generalversammlung des technischen Vereines für Eisenhüttenwesen in Düsseldorf am 14. December 1879 mittheilte, und welche bereits früher [S. 86] bekannt gemacht wurden. Es folgen deshalb hier nur die Bemerkungen, welche Gautier aus diesen Daten ableitet:)

In den Schlacken wurden nur Spuren von Thonerde gefunden. In Eston fand man in den Schlacken ebenfalls nur 1,3 p. c. Thonerde, obwohl in der Ausfütterungsmasse der Converter 10 p. c. Thonerde enthalten waren. Man könnte daher aus dieser Erscheinung den Schluss ziehen, dass Thonerde weniger als Kalk und Talkerde durch die gleichzeitige Einwirkung der Kieselerde und Phosphorsäure angegriffen werde.

Interessant bei diesen Versuchen ist die Substitution des Siliciums durch Phosphor als Wärme erzeugendes Element beim Bessemerprocesse. Bis jetzt kannte man als Wärme gebende Elemente, welche beim Bessemerprocesse in Anwendung kamen, nur Silicium, welches beim Verbrennen nach Troost und Hautefeuille 7820 c giebt, und Mangan, welches nach denselben Physikern 8000 c entwickelt. Diesen beiden Körpern wurde nun gleichsam ein dritter Körper, welcher nahe die gleiche Wärmemenge wie Silicium und Mangan beim Verbrennen giebt, angereiht. Nach Laplace und Lavoisier entwickelt Phosphor beim Verbrennen zu Phosphorsäure 7500 c. Da die Phosphorsäure ebenso wie die Kieselerde und das Oxyd des Mangans die entwickelte Wärme dem Metallbade nicht entzieht, so ist die neue Rolle, welche Phosphor spielt, nicht so erstaunenswerth.

In der Hütte zu Hörde verlangt man von einem phosphorhaltigen Roheisen, welches für den Bessemerprocess tauglich ist, dass es nicht weniger als 2 p. c. Phosphor und nicht mehr als 1 p. c. Silicium und 0,2 p. c. Schwefel enthalte. Ebenso spricht man schon der Erzeugung specieller Eisen-Phosphor-Legirungen das Wort, um die zur Durchführung dieses Processes nothwendige Menge des Phosphors dem Eisen zuzuführen. Wenn Silicium durch Phosphor ersetzt wird, so bestehen die Schlacken grossentheils aus Phosphaten, welche weniger corrodirend auf die Ausfütterungsmaterialien der Converter einwirken als die Silicate.

Die Arbeit wird in Hörde wesentlich anders als in den Hütten von Bolckow & Vaughan ausgeführt. Nach Vollendung einer Charge wird der Kalkzuschlag für die folgende Charge, bestehend aus 20 p. c. des Roheiseneinsatzes, in den Converter eingetragen, Coaks oder Stückkohlen zugesetzt und mit dem Blasen begonnen. Bei diesem Anwärmen werden auch die letzten Spuren von Kohlensäure aus dem Kalk ausgetrieben. Man vermindert auf diese Weise den Auswurf, sowie partielle Explosionen, welche bei der früheren Methode ziemlich häufig waren, und verhindert die Abkühlung, welche durch Eintragen von kalten Zuschlägen bei Beginn der Arbeit veranlasst wurde. Hierauf wird Roheisen chargirt.

Infolge des geringen Siliciumgehaltes des Roheisens, vermuthlich aber auch wegen des zurückbleibenden Anwärmecoaks sieht man sogleich die gelbe Natriumlinie im Spectrum, welche rasch zum Vorscheine kommt. Der Process verläuft sehr rasch; er dauert 8, höchstens 15 Minuten. Nach den bisherigen Beobachtungen beginnt die Oxydation des Phosphors erst, nachdem der grösste Theil des Kohlenstoffes verbrannt ist. Die Entphosphorung erfolgt daher viel schneller, als in Eston und das Ueberblasen dauert nicht so lange und schwankt zwischen 100 und 240 Secunden. Gewöhnlich dauert es aber nur 100—150 Secunden. Kennt man die Zusammensetzung des zu verarbeitenden Roheisens, so kann man die Arbeit nach der Zeit, welche zwischen dem Verschwinden des Spectrums und dem Aufhören der Flamme verfliesst, leiten. Eine Schmiedeprobe reicht hin, um aus dem sehr

charakteristischen Bruchaussehen beurtheilen zu können, wie weit das Ueberblasen zu treiben sei. Die Ingenieure von Hörde wollen auch in dem Aussehen des Rauches ein Mittel gefunden haben, um das Ende der Entphosphorung bestimmen zu können.

Sobald der Phosphor sozusagen ganz abgeschieden ist, wirkt der Sauerstoff des Windes nur auf Eisen und Mangan und es erscheint ein sehr intensiver Rauch, der durch mitgerissene Oxydate von Eisen und Mangan gefärbt ist. Obwohl das verwendete Roheisen nahezu weiss ist, so kommt während der Arbeit doch kein Auswurf vor. Von diesem Standpunkte aus spielt der Phosphor die gleiche Rolle wie Silicium und verhindert die zu rasche Einwirkung der Oxyde des Eisens auf den Kohlenstoff. (Forts. folgt.) (Oest. Z. **28.** 123—25 und 138—41. 6. u. 13. März.)

Das Schweissen des englischen Gussstahles, von Ph. Rust. Um englischen Gussstahl zu schweissen, kommt es darauf an, auf der Schweissstelle eine bei niedrigerer Temperatur als starker Weissglühhitze schmelzbare und flüssige Schlacke zu bilden und die Beeinträchtigung der Qualität des Stahles durch die Einwirkung des gebildeten Eisenoxydoxyduls in der starken Hitze, die Entziehung des Kohlenstoffes durch dieses zu verhindern, bez. den verlorenen Kohlenstoff wieder zurückzuerstatten. Zur Herstellung dieser Schlacke ist Porcellanpulver empfohlen worden, dasselbe dürfte sich allerdings, da es leichtflüssiger ist als gewöhnlicher Schweisssand, hierzu eignen, indess dürfte es auch eine für Eisenoxydoxydul weniger auflösende Kraft besitzen, als andere weniger Basen enthaltende Mittel, andererseits kann es auch entkohlend auf die zunächst unter ihm befindliche Schicht wirken. Nach des Verf's. Erfahrungen eignet sich zum Schweissen von Gussstahl am besten die Borsäure, und das beste Mittel, dem Stahle den verlorenen Kohlenstoff und Stickstoff wieder zu ersetzen, ist das gelbe Blutlaugensalz. Diese Mittel werden in folgender Mischung angewandt:

1 At.	Borax	=	191,32	oder	in	Proc.	61	Thle.
1 „	Salmiak	=	54	„	„	„	$17\frac{1}{4}$	„
$\frac{1}{4}$ „	Blutlaugensalz	=	52,2	„	„	„	$16\frac{3}{4}$	„
5 „	Colophonium	=	15,67	„	„	„	5	„

Beim Zusammenschweissen von Stahl auf Stahl kann die Menge des Blutlaugensalzes bis zur Hälfte vermindert werden. Borax und Salmiak werden gepulvert, gemengt und in einem Porcellan- oder Eisengefässe allmälig erhitzt, bis beide in des ersteren Krystallwasser schmelzen. Man erwärmt so lange, bis kein Ammoniakgeruch mehr wahrnehmbar ist, unter Ergänzung des verdunstenden Wassers. Dann wird das gepulverte Blutlaugensalz und das Colophonium hinzugesetzt und unter fortwährendem Umrühren so lange erwärmt, bis alles ein dicker Brei ist. Dasselbe wird auf Eisenblech höchstens $1\frac{1}{2}$ cm dick ausgebreitet und bei gelinder Wärme getrocknet. Zum Gebrauche wird davon so viel als man nöthig hat gepulvert und auf den zu schweissenden hellroth glühenden Gegenstand gestreut, dieses bis zur starken Gelbglühhitze erwärmt und dann das Schweissen wie gewöhnlich vorgenommen. Es ist klar, dass sich bei obiger Zusammensetzung und Bereitungsart aus Borax und Salmiak Borsäure und Kochsalz bildet, während Ammoniak entweicht. Man kann das Schweissmittel daher auch direct durch blosses Zusammenmischen folgender Substanzen darstellen: 41,5 Borsäure, 35,0 reines trocknes Kochsalz, 15,5—26,7 Blutlaugensalz, 7,6 Colophonium und etwa noch 3—5 trocknes kohlensaures Natron.

In der That leistet diese Mischung dieselben Dienste wie die vorige, sie besitzt aber den Fehler, dass sie sich nicht lange unzersetzt aufbewahren lässt, was bei der compacten Beschaffenheit der nach der ersten Methode dargestellten weniger leicht vorkommen kann. Das Kohler'sche Schweisspulver, bestehend aus 2 Borax, $\frac{1}{4}$ Salmiak. $\frac{1}{4}$ Blutlaugensalz steht den beiden beschriebenen Mitteln entschieden nach, denn der Salmiakgehalt wie der Gehalt an Blutlaugensalz sind zu gering. Auch dürfte sich, wenn man die Mischung direct auf die zu schweissende Stelle auftragen würde, der Salmiak, ohne zersetzend auf den Borax zu wirken, verflüchtigen, und nur Borax und Blutlaugensalz zurückbleiben. Die Schweissung mit Borax allein gelingt allerdings, ist aber häufig nicht vollständig. (Bair. Ind.- und Gewerbebl. 1880. 12.)

Miaculi, das flüchtige Oel von Melaleuca flaviflora, von Stan Martin. Nach dem Vf. ist unter den Völkern, welche die Inseln des stillen Oceans bewohnen, das flüchtige Oel der Melaleuca flaviflora, einer Myrthacee, eines der gebräuchlichsten Heilmittel, äusserlich eingerieben, gegen Neuralgien, Lumbago und Gicht, innerlich dient dasselbe als kräftiges Excitans, und als Zusatz zu Klystiren wird es als Wurmmittel bei Kindern angewandt. Melaleuca leucodendron liefert bekanntlich bei der Destillation das Cajeputöl, und es ist höchst wahrscheinlich, dass das Miaculi damit identisch ist, wenigstens soll die chemische Zusammensetzung dieselbe sein. Es siedet bei 176°, ist in Alkohol vollkommen löslich, der Geruch erinnert an ein Gemisch von Pfefferminz, Rose und Lavendel. (Bull. gén. de Therap. etc. 1879; Arch. Pharm. [3.])

Patente: Peter Kraus, Wien. *Conserviren von Nahrungsmitteln.* Entfernung des O aus luftdichten Gefässen durch Verbrennung von Alkohol darin. (E. P. 1277. v. 31. März 1879.) — Hector Legru, Paris. *Neuerungen in der Erzeugung von Kalksaccharat.* Verminderung der Kalkmenge und Ersetzung durch natürl. kohlens. Kalk, Mergel, Kieselguhr, Ziegelmehl etc. (E. P. 1266. vom 29. März 1879.) — George Mc. Roberts, Glasgow. *Explosivstoff.* Mischung der Sprenggelatine (79. 784) mit Baumwolle, Kieselguhr, Sägespähne etc. (E. P. 1090. vom 19. März 1879.) — Ch. Thomas, W. J. Fuller und S. A. King, Bristol. *Gewinnung von Glycerin aus Seifenlaugen.* Eindampfen, Kochen mit überschüssiger Fettsäure, Filtriren von den abgeschiedenen Salzen. Destilliren. (E. P. 1282 vom 31. März 1879.) — P. Gondolo, Paris. *Extraction des Tannins* mit angesäuertem Wasser, Neutralisiren durch Alkali, Läutern mit Albumin oder dergl., Eindampfen an der Luft oder im Vacuum. (D. P. 7864 vom 2. April 1879.) — Carl Jul. Steuer, Blasewitz. *Steinmasse aus Quarzsand und Bleioxyd.* Mischen des ersten mit 2—10 p. c. PbO, Befeuchten mit Wasserglas, Formen, Trocknen, Brennen. (D. P. 8011. vom 9. April 1879.) — Thomas Atkins, Clapham. *Leuchtgasfabrication.* (D. P. 9280. v. 25. April 1879.) — J. Spooner Howard, Fr. Gordon Bates und Fr. Palmer Pendelton, Philadelphia. *Fabrication von Aluminium und Aluminiumlegirungen.* Erhitzen von Thonerde mit Kohle und Kochsalz im Tiegel auf 700°. (E. P. 1909. vom 17. April 1879.) — Oratio Lugo, Flushing, Newyork. *Reinigung von Gas* durch Berührung mit Thierkohle. (E. P. 1410. vom 9. April 1879.) — W. Müller, Antwerpen, und Edm. Geisenberger, Brüssel. *Fabrication von Ammoniak.* Erhitzen von Nitraten oder Nitriten, Leiten der Gase mit Wasserdampf über erhitzte Kohle etc. (E. P. 1481. vom 16. April 1879.) — W. Müller, Antwerpen, und Edm. Geisenberger, *Fabrication von Ammoniak* aus atmosphärischem Stickstoff mit H_2O-Dampf durch Elektricität. (E. P. 1592. vom 22. April 1879.) — Fred. Paur, Montbéliard. *Entschwefelung von Schwefelkiesrückständen.* Kochen mit Kaliumpermanganat, wobei Na_2SO_4 und MnO_2 entstehen. Ersteres wird durch Waschen entfernt. (E. Pat. 1410. vom 9. April 1879.) — Paulin Poulin, Chaulnes. *Scheidung wollener und baumwollener Gespinstfasern.* Kochen in $CaCl_2$-Lösung oder in NaCl-Lösung mit etwas HCl. (E. P. 1512. vom 18. April 1879.) — Fred. Thom. Reade, Londen. *Entphosphorn von Roheisen.* Durchblasen gepulverten Kalksteines durch das flüssige Metall. (E. Pat. 1877. vom 22. April 1879.) — John Watson, Gateshead. *Fabrication von Portlandcement.* 2 Hohofenschlacken, 5 Kalk und 2 Thon gemischt, gebrannt, gemahlen. (E. P. 1510. vom 17. April 1879.)

Inhalt: Atkins, Th., Leuchtgasfabrication 416. — Baeyer, Ad., Verbb. der Phtalsäure mit den Phenolen 403. — Brynych, J., Rauminhalt der Hefezellen als Factor der natürlichen Degeneration 407. — Claus, Ad., Nitrobenzoësäure 403. — Crafts, J. M., und Fr. Meier, Dampfdichte des Jods und die Messung hoher Temperaturen 401. — Dott, D. B., Löslichkeit 401. — Engel, R., und Moitessier, Dissociation des Butylchloralhydrates 402. — Farsky, Fr., Grobe und feine Superphosphate 411. — Ferrand, Salpetersäure und Buttersäureferment 408. — Flauhaut, Ch., Entstehung des Chlorophylls und der Pflanzenfarben ohne Licht 411. — Fraude, G., Orthokresolphtalein 403. — Gautier, Entphosphorn des Roheisens 412. — Gondolo, F., Extraction des Tannins 416. — Greene, W. H., Acetobenzoësäureanhydrid 403. — Hodgkinson, W., Einwirk. von Natrium auf einige Aethersalze der Phenylessigsäure 402. — Hoppe-Seyler, F., Chlorophyll der Pflanzen 409. — Howard, J. Sp., Fr. G. Bates, und Fr. P. Pendelton, Fabrication von Aluminium und Aluminiumlegirungen 416. — Kraus, P., Conservirung von Nahrungsmitteln 412. — Kupelwieser, Fr., Entphosphorn des Roheisens 412. — Legru, H., Neuerungen in der Erzeugung von Kalksaccharat 416. — Loew, O., Lecithin und Nuclein in der Hefe 410. — Long, J. H., Diffusion von Salzen in wässeriger Lösung 401. — Lugo, O., Reinigung von Leuchtgas 416. — Martin, St., Miaculi, das flüchtige Oel von Melaleuca flaviflora 415. — Meyer, V., Dampfdichte des Jodes 402. — Müller, Al., Oxalsäure in Runkelrübenblättern 410; Spüljauchenrieselung bei Berlin 412. — Müller, W., und Edm. Geisenberger, Fabrication von Ammoniak 416; Fabrication von Ammoniak aus atmosphärischem Stickstoffe 416. — Musculus und v. Mering, Umwandlung der Stärke und des Glykogens durch diastasische Fermente 408. — Mylius, E., Herstellung von Flüssigkeiten von bestimmtem Volumgewichte 401. — Paur, F., Entschwefelung von Schwefelkiesrückständen 416. — Pebal, L. v., Das chemische Institut der k. k. Universität Graz 401. — Pellet, H., Constanz der Zusammensetzung gewisser Pflanzen 410. — Phipson, T. L., Aufbewahrung der Palmellinlösung 410. — Poulin, P., Scheidung wollener und baumwollener Gespinstfasern 416. — Preusse, C., Verhalten des Vanillins im Thierkörper 411. — Reade, F. Th., Entphosphorn von Roheisen 416. — Ritthausen, H., Stickstoffgehalt des Sumpfbodens 412. — Roberts, G. Mc, Explosivstoff 416. — Rosenstiehl, A., Constit. des Rosanilins u. analoger Farbstoffe 403. — Rust, Ph., Schweissen des englischen Gussstahles 415. — Scheibler, C., Oxalsäuregehalt des Runkelrübensamens 410. — Smith, W., Bleibad für Meyer's Apparat zur Bestimmung der Dampfdichte hoch siedender Körper 401; Verbesserter Ofen zum Erhitzen geschlossener Röhren 402; Asche des Holzes zweier Eucalyptusarten 411. — Steuer, C. J., Steinmasse aus Quarzsand und Bleioxyd 416. — Thomas, Fuller und King, Gewinnung von Glycerin aus Seifenlaugen 416. — Watson, J., Fabrication von Portlandcement 416. — Wernich, A., Die aromatischen Fäulnissproducte in ihrer Einwirkung auf Spalt- und Sprosspilze 409.

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

№ 27. **Chemisches Central-Blatt.** 7. Juli 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrganges ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

J. Offret, Ueber die *Dichte des flüssigen Sauerstoffes.* Gleich nachdem es R. PICTET vor 2 Jahren gelungen war, den Sauerstoff zu verflüssigen, hatte er auf Anregung von DUMAS die Dichte des flüssigen Sauerstoffes bestimmt. Er führte die Berechnung aus den von ihm gewonnenen Versuchsdaten nach zwei Methoden aus, und erhielt nach der einen Methode, der er eine grössere Zuverlässigkeit zuschreibt, diese Dichte = 0,9787, und nach der zweiten den Werth 0,9896; also beide Male Werthe, welche dem theoretischen Werthe 1 sehr nahe kamen (**78.** 68). Die Wichtigkeit der Consequenzen, welche aus diesem Ergebnisse abzuleiten sind, veranlassten den Vf., die Rechnungen PICTET's einer Revision zu unterziehen, deren Ergebniss er mittheilt. Wir entnehmen dieser Arbeit, dass in beiden Berechnungen PICTET's sich Fehler eingeschlichen, deren Beseitigung für die Dichte des flüssigen Sauerstoffes nach der ersten Methode statt des obigen Werthes den nicht sehr bedeutend verschiedenen von 0,8402 ergiebt. Viel grösser ist der Fehler bei den Rechnungen nach der zweiten Methode; nach Beseitigung desselben erhält man nach dieser Methode für die Dichte des Sauerstoffes den Werth 1,5. Vf. weist jedoch nach, dass die ganze Methode zur Berechnung der Dichte des flüssigen Sauerstoffes nicht zulässig ist, dass also nur die erste Methode PICTET's, wenn sie entsprechend berichtigt ist, einen provisorisch annehmbaren Werth für die Dichte des flüssigen Sauerstoffes giebt, welcher 0,840 ist. (Ann. Chim. Phys. [5.] **19.** 271; Naturf. **13.** 176.)

J. Reiset, Ueber den *Kohlensäuregehalt der Luft.* Verf. theilt die Resultate einer zweiten Versuchsreihe mit, welche, übereinstimmend mit der ersten (**79.** 451) für die Zeit vom Juni 1879 bis zum ersten Schnee im Mittel von 9 Versuchen den Gehalt von 29,78 Vol. für 100000 Vol. Luft von 0° und 760 mm ergaben. Des Nachts ist die Luft reicher an CO_2 (30,84) als am Tage (28,91), was früher schon von Anderen beobachtet wurde; bei Nebel steigt der Gehalt: 12 Versuche ergaben im Mittel 31,66, Maximum am 3. Sept. 1879 bei sehr starkem Nebel 34,15.

Mit Bezug auf die Versuche von MARIÉ-DAVY, welche eine Abhängigkeit des CO_2-Gehaltes von den grossen Windströmungen zeigen, und aus denen sich namentlich auf eine vollständige Aenderung der Witterungsverhältnisse in unseren Regionen seit Oct. 1879 schliessen lässt (S. 100), bemerkt Vf., dass seine Versuche damit in vollkommenem Widerspruche stehen. Er hat seit dem 2. October bis 14. Nov. 1879 keine abnorme Verminderung des CO_2-Gehaltes beobachtet, sondern erhielt für diese Periode als Mittel aus 30 Versuchen 30,1 Vol. CO_2 in 100000 Vol. Luft. Die Ursache dieser Abweichungen erblickt Vf. in einer mangelhaften Ausführung der Versuche von Montsouris, auf welche MARIÉ-DAVY seine Entwickelungen stützt. Hierüber spricht er sich des Näheren aus. Seine Ansicht ist die schon von GAY-LUSSAC im Jahre 1816 ausgesprochene, welcher eine gleichförmige Vertheilung der CO_2 annimmt.

Von dem zu dem CO_2-Bestimmungen benutzten Apparate werden wir auf einer der nächsten Figurentafeln eine Abbildung bringen. (C. r. **90.** 1144—48. [17.] Mai.)

Marié-Davy, *Kohlensäuregehalt der Luft.* Verf. weist den in der obigen Mittheilung von REISET gemachten Vorwurf über die Ungenauigkeit der Versuche von MONTSOURIS zurück und weist zur Erklärung der Abweichungen auf den Unterschied der Oertlichkeiten,

in denen die beiden Versuchsreihen ausgeführt worden sind — Montsouris bei Paris und Dieppe am Meere — hin. (C. r. **90.** 1287—89. [31.*] Mai.)

H. Chapmann Jones, Ueber den *Verbrennungsrückstand des Schwefels*. Wenn man Schwefel verbrennt, so hinterbleibt stets ein geringer schwarzer Rückstand, welcher beim Glühen verschwindet. Im Laufe seiner Untersuchungen über die Polysulfide des Natriums ist Vf. diesem Körper häufig begegnet und hat über sein Verhalten folgende Beobachtungen gemacht. Concentrirte HCl und NHO_3, conc. oder verdünnte H_2SO_4 können in einem Gefässe, worin er enthalten ist, gekocht werden, ohne dass er sich anscheinend verändert. Kochen mit KCy-Lösung oder tagelanges Stehen von rauchender Schwefelsäure ist ohne Einfluss, ebenso wochenlange Digestion mit CS_2. Beim Erhitzen zur Rothgluth verschwindet er, wahrscheinlich durch Verbrennen, doch ohne Entwickelung irgend eines charakteristischen Geruches. Durch Schmelzen mit Salpeter verschwindet er ebenfalls und zwar schon weit unter Rothgluth. Um die Menge dieses Rückstandes zu bestimmen, wurde reiner Schwefel durch Versetzen einer klaren gemischten Lösung von unterschwefligsaurem Natrium und Schwefelammonium mit Salzsäure, Auskochen des Niederschlages mit verdünnter Salzsäure, Auswaschen mit Wasser und Trocknen bei 100° dargestellt. Hierauf wurde er nochmals mit Säure behandelt, mit Wasser vielfach ausgekocht und abermals getrocknet. Verschiedene Proben verbrannte man davon in Porcellanschälchen und erhitzte letztere dann so weit, dass man sicher sein konnte, keinen unveränderten Schwefel mehr zu haben. Die schwarze Substanz schied sich hierbei sichtlich aus dem geschmolzenen Schwefel ab, in dem Maase, wie die Verbrennung fortschritt:

·1 g	hinterliess nach dem Verbrennen	0,0005,	nach dem Erhitzen	0,0003
1 g	„ „ „	0,0004,	„ „	0,0002
1,5 g	„ „ „	0,0008,	„ „	0,0004
2 g	„ „ „	0,0012	—	

Dieser letzte Rückstand oder vielmehr Häutchen wurde abgeschabt in eine kleine Glasröhre gethan und erhitzt. Bei Rothgluth bildete sich ein geringes Sublimat von gewöhnlichem Schwefel und ein kaum wahrnehmbarer Rückstand hinterblieb. Verf. wird diese Untersuchungen nicht weiter fortsetzen, da sich Gross (**79.** 785) mit dem Gegenstande beschäftigt. (Chem. N. **41.** 244. 28. Mai. [1. April.] London, Chem. Soc.)

W. L. Wills, *Atomgewicht des Tellurs*. Darstellung des reinen Tellurs. I. Oxydation durch Salpetersäure und II. durch Königswasser, III. Darstellung von Tellurkaliumbromid. Die Analyse dieser drei Verbindungen ergab das Atomgewicht: nach I. 127,80, nach II. 127,99, nach III. 126,83. Es folgt daraus, dass das Atomgewicht des Tellurs nicht zwischen dem des Jods und Antimons liegt, sondern grösser ist als das des Jods, welches deshalb in Mendelejeffs Systeme vor das Tellur zu stellen ist. (Lieb. Ann. **202.** 242—50. **20.** April. [24. Jan.] Manchester, Owens Coll.)

E. Mascarenas y Hernandez, *Explosives Antimon*. Aus krystallisirtem Antimonchlorid und Chlorwasserstoffsäure von 1,12 spec. Gew. wird eine Lösung von 38°B. hergestellt und zwischen einer Platin- und einer Antimonelektrode (im Abstande von 5 cm) durch einen Strom von zwei Leclanché-Elementen während 1—1½ Stunden elektrolysirt. Das abgschiedene Antimon zeigt die bekannten Eigenschaften. Mit einem Elemente erhält man nach 20 bis 24 Stunden einen 4 mm dicken, äusserst explosiven Absatz. (Beibl. **4.** 402. Mai.)

H. Köhler, Ueber das Verhalten von *Antimonpentachlorid gegen Phosphortrichlorid*. Rudolf Weber erhielt durch Einwirkung von $SbCl_5$ auf $2PCl_5$ die Verbindung $SbCl_5.PCl_5$. Dieselbe Verbindung erhielt Verf. bei der Einwirkung beider oben genannten Substanzen:

$$PCl_3 + 2SbCl_5 = SbCl_5,PCl_5 + SbCl_3.$$

Das Product dieser Reaction ist sehr rein und krystallinisch. (Ber. Chem. Ges. **13.** 875 bis 877. 10. Mai. [19. April.] Delft.)

Nicolae Teclu, Ueber den *Antimon-Zinnober*. Die abweichenden Angaben über die Zusammensetzung dieses Präparates veranlassten den Vf., eine neue Untersuchung desselben zu unternehmen. Der Antimonzinnober wurde sowohl aus Brechweinstein als auch aus Dreifach-Chlorantimon dargestellt. Im ersten Falle wurde genau nach der von R. Wagner gegebenen Vorschrift verfahren, wonach eine Lösung von 4 Thln. Brechweinstein und 3 Thln. Weinsäure in 18 Thln. Wasser bei 60° mit einer Auflösung von unterschwefligs. Natron gemengt und auf etwa 90° erhitzt wird. Im zweiten Falle wurden nach Mathieu-Plessy 4 Vol. Chlorantimonlösung von 1,19 spec. Gew. mit 10 Vol. Wasser und 10 Vol. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron von 1,19 spec. Gew. gemischt und ganz allmälig auf etwa 55° erwärmt. Die in beiden Fällen abgeschiedenen Niederschläge wurden andauernd mit Wasser gewaschen, bis dasselbe nichts mehr auflöste, sodann getrocknet. Das aus Brechweinstein erhaltene Präparat enthielt eine geringe Menge von freiem Schwefel beigemengt, welcher durch Schwefelkohlenstoff entfernt werden konnte; das aus dem Chlorantimon dargestellte Präparat enthielt neben freiem Schwefel noch wechselnde Mengen von Antimonoxychlorid, die durch Behandeln mit einer warmen Lösung von saurem wein-

sauren Kalium extrahirt wurden. Die gereinigten Präparate wurden, bevor sie zur Analyse kamen, bei 100° bis zum constanten Gewichte getrocknet; dabei konnte regelmässig beobachtet werden, dass die Farbe des Präparates beim Erwärmen sich ändert, indem das ursprüngliche Roth allmälig in Grau und Braun übergeht; beim Abkühlen stellt sich aber nach und nach das feurige Roth vollkommen wieder her. Dieselben Erscheinungen treten auch bei Behandlung des Präparates mit kochendem Wasser auf. Die Analysen ergaben übereinstimmend, dass der Antimonzinnober nur Antimon und Schwefel enthält, und dass ihm die Zusammensetzung des Dreifach-Schwefelantimons zukommt, wie die folgende Zusammensetzung zeigt:

Berechnet		Gefunden					
		1	2	3	4	5	6
Sb_2	244 = 71,76 p. ç.	71,45	71,75	—	—	70,90	—
S_3	96 = 28,24 „	—	—	28,25	27,85	—	27,76.

Die Bildung des Antimonzinnobers geht nach folgenden Reactionsgleichungen vor sich:

I. $2C_4H_4KSbO_7 + 3S_2O_3.Na_2 + H_2O = Sb_2S_3 + 3SO_4Na_2 + 2C_4H_5KO_6$
Brechweinstein. Unterschwefls. Natron. Antimonzinnober. Natriumsulfat. Weinstein.

II. $2SbCl_3 + 3S_2O_3Na_2 + 3H_2O = Sb_2S_3 + 3SO_4Na_2 + 6ClH.$

Das Auftreten der schwefligen Säure, welches man jedes Mal bei der Darstellung des Antimonzinnobers beobachten kann, und die Gegenwart von freiem Schwefel in dem Schwefelkohlenstoff-Extracte der Präparate deuten auf den gleichzeitigen Vorgang eines Nebenprocesses, welcher in der Zersetzung des unterschwefligsauren Natrons durch Weinsäure, bez. Salzsäure besteht.

Der Antimonzinnober stellt unter dem Mikroskope kleine, gleichartig aussehende Körnchen dar, an denen sich keine krystallinische Structur nachweisen lässt; Versuche, in denen die Antimonlösung und das unterschwefligsaure Salz durch eine Membran getrennt waren, wobei also die beiden Reagentien nur sehr allmälig auf einander wirken konnten, ergaben auch nur Präparate, an denen sich eine krystallinische Structur nicht erkennen liess.

Der prächtige feurige Farbenton des Antimonzinnobers, sowie dessen Beständigkeit gegen Licht, Luft und Feuchtigkeit, ferner seine Beständigkeit beim Mischen mit vielen als Farben verwendeten Metallverbindungen weissen diesem Präparate einen Platz unter den brauchbarsten Malerfarben für Oel- und Aquarellmalerei an. Für Fresco- und Wasserglasmalerei ist dagegen der Antimonzinnober absolut nicht verwendbar, weil er durch Alkalien sehr leicht zersetzt wird. (Pol. Journ. **236.** 336—40. Mitte Mai. [März.] Wien.)

Josiah P. Cooke, Ueber *weinsaures Silber-Antimonoxyd* (*Silber-Brechweinstein*). Diese Verbindung wurde von Wallquist erhalten, als er Silbernitrat mit Brechweinstein fällte. Dumas und Piria haben sie analysirt: sie fanden 27,31, resp. 28,05, und scheinen das Salz nur in amorpher Form erhalten zu haben. Vf. hat es krystallinisch dargestellt, als er zu einer concentrirten Lösung von Antimonchlorid und Weinsäure überschüssiges Silbernitrat setzte. Er bestimmte die Löslichkeit (1 Thl. Salz in 100 Thln. siedendem und 500 Thln. Wasser von 15°) und giebt die Formel $Ag,SbO,H_2 \equiv O_4 \equiv (C_4H_2O_2).H_2O$. Krystallform rhombisch. (Sill. Am. J. [3.] **19.** 393—95. Mitte Mai.)

B. Reinitzer und **H. Goldschmidt,** Ueber die *Einwirkung einiger Metalle und Metalloide auf Phosphoroxychlorid* und die Existenz von Leverrier's *Phosphoroxyd.* K und Na reagiren so stürmisch, dass die Producte nicht untersucht werden konnten. Moleculares Silber giebt zu folgenden Reactionen Anlass:

$$2Ag + POCl_3 = Ag_2O + PCl_3$$
$$8Ag_2O + POCl_3 = Ag_3PO_4 + 3AgCl.$$
$$5Ag_2O + 2POCl_3 = Ag_4P_2O_7 + 6AgCl$$
$$Ag_3PO_4 + POCl_3 = P_2O_5 + 3AgCl$$
$$P_2O_5 + 4POCl_3 = 3P_2O_3 = 3P_2O_3Cl_4.$$

Kupfer:

$$39Cu + 10POCl_3 = 15Cu_2Cl_2 + 3Cu_3P_2 + 2P_2O_5$$
$$P_2O_5 + 4POCl_3 = 3P_2O_3Cl_4.$$

Mit Quecksilber entseht PCl_3, $P_2O_3Cl_4$, P_2O_5, Hg_2Cl_2, ausserdem Hg-Phosphid, -Chlorid, -Phosphat. Mit Eisen: PCl_3, P_2O_5, $FeCl_2$, $Fe_3(PO_4)_2$. Mit Zink: Chlorzink und metaphosphorsaures Zink, nebst einer rothen Substanz, welche *Phosphoroxyd,* P_4O, ist:

$$9Zn + 4POCl_3 = 6ZnCl_2 + 3ZnO + P_4O$$
$$4ZnO + 2POCl_3 = Zn(PO_3)_2 + 3ZnCl_2.$$

Mit Magnesium: PCl_3, $MgCl_2$, $Mg_3(PO_4)_2$ und P_4O. Mit Aluminium: PCl_3, Al_2Cl_6, $Al_2(PO_4)_4$ und einen gelben Körper (Phosphoroxyd?) Mit Zinn kein P_4O. Mit Phosphor und Arsen wurden folgende Reactionen beobachtet:

$$P_4 + POCl_3 = P_4O + PCl_3$$
$$As_4 + 6POCl_3 = As_4O_6 + 6PCl_3$$
$$As_4O_6 + 4POCl_3 = 2P_2O_5 + 4AsCl_3$$
$$P_2O_5 + 4POCl_3 = 3P_2O_3Cl_4.$$

Schwefel wirkt nicht ein.

Ueberblickt man das Verhalten aller Elemente, welche die Vff. auf $POCl_3$ einwirken liessen, so erkennt man leicht, dass eine Verschiedenartigkeit der Bindung der drei Chloratome im Phosphoroxychlorid nirgends hervortritt. Wie abweichend von einander die Wirkungen der betrachteten Metalle und Metalloide auf den ersten Blick auch erscheinen mögen, so lässt sich doch bald erkennen, dass es sich hierbei eigentlich nur um zwei Fälle handelt. Im häufigeren Falle wird dem Phosphoroxychloridmolekül der Sauerstoff entzogen unter Bildung von Phosphortrichlorid, im seltneren treten alle drei Chloratome an das Metall unter Bildung von Phosphoroxyd. Alle übrigen Producte verdanken ihre Bildung secundären Processen. Die Entstehung eines Polymeren von $POCl_3$ oder noch complicirterer Verbindungen, wie sie bei Annahme der Formel $Cl_2P—O—Cl$ zu erwarten wären, konnte bei keiner Reaction beobachtet werden. Ein directer Beweis für die Fünfwerthigkeit des Phosphors im $POCl_3$ ist übrigens durch dieses Verhalten nicht erbracht. (Ber. Chem. Ges. **13**. 845—51. 10. Mai. [April.] Prag, Gintl's Labor.)

C. Reichl, *Eine färbende Substanz im Schwefelkohlenstoffe*. Schüttelt man Schwefelkohlenstoff mit nicht starrem Natriumamalgam so lange, bis nichts mehr von jenem Körper aufgenommen wird, so erhält man eine breiige, aus feinen Kügelchen bestehende Masse, welche beim Erwärmen im Wasserbade den überschüssigen Schwefelkohlenstoff abgiebt. Fügt man Wasser hinzu, so geht eine hyacinthrothe Lösung hervor, während Quecksilber und das Sulfid dieses Metalles sich absetzen. Die Lösung enthält das Natronsalz der oben berührten säureartigen Verbindung, welche sich beim Ansäuern unter schwacher Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas ausscheidet. Diese Säure ist etwas in heissem Wasser, leichter in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff löslich. Die alkoholische Lösung, welche wie die übrigen Lösungen eine gelbe Farbe besitzt, giebt beim Verdunsten nadelförmige Krystalle. Beim Erhitzen verbrennt die Säure mit blauer Flamme unter Bildung von schwefliger Säure und hinterlässt einen kohligen Rückstand. Sie besitzt ein grosses Färbevermögen für thierische Fasern; von Wolle und Seide wird sie direct in gelben, rothgelben und braunen Farbtönen aufgenommen. Auf Baumwolle, worauf sie sich schwieriger befestigen lässt, haftet sie bei Anwendung von Beizen mit graugelber, röthlichbrauner und brauner Farbe. Zum Färben kann man auch das oben erwähnte Natronsalz in Gegenwart einer Säure benutzen. Erhitzt man die Säure mit Phenol und conc. Schwefelsäure, so liefert sie einen dem Corallin ähnlichen, jedoch nicht so lebhaften Farbstoff, welcher auf Seide rothe Töne hervorzubringen vermag. Das Natronsalz der in Rede stehenden Säure wird beim Kochen mit Silberoxyd in Natriumcarbonat verwandelt, wobei sich Silbersulfid ausscheidet. Mit der Ermittelung der Zusammensetzung dieser Säure und dem Studium ihrer Verbindungen ist der Vf. beschäftigt. (Ber. der österr. Ges. z. Förd. d. chem. Ind. 1879. 13; Pol. Notizbl. **35**. 151—52.)

Nivet, Ueber die *Einwirkung der Ammonsalze auf kohlensauren Kalk*. Seit Dumas weiss man, dass die unlöslichen Carbonate im Allgemeinen bei Siedehitze auf Ammonsalze einwirken, wobei sich kohlens. Ammon bildet, welches mit den Wasserdämpfen entweicht. Auf diese Weise kann alles Ammoniak ausgetrieben werden. Vf. hat diese Reaction genauer studirt. Das Calciumcarbonat hat ausserordentlich schwache alkalische Eigenschaften. Um es in dieser Hinsicht mit dem Magnesiumcarbonat, welches Boussingault zur Bestimmung des Ammoniaks neben stickstoffhaltigen organischen Substanzen benutzt, zu vergleichen, erhielt Vf. eine Asparaginlösung eine Zeit lang mit Calcium- und andererseits mit Magnesiumcarbonat im Sieden: in beiden Fällen erhielt man unter gleichen Bedingungen 0,00037 g Ammoniak. Verdünnter Harn gab mit $CaCO_3$ 0,0558 g, mit $MgCO_3$ 0,0546 g Ammoniak. Hieraus geht hervor, dass die Wirkung beider Salze die gleiche ist.

Vf. liess ferner 0,5 Salmiak u. 2 g $CaCO_3$ mit 200 ccm Wasser in einer Schale stehen: in die Mitte jeder Schale wurde eine kleinere, mit 10 ccm titrirter Schwefelsäure zur Absorption des bei der Zersetzung frei werdenden Ammoniaks gesetzt und über das Ganze eine Glocke gedeckt. Solcher Apparate wurden mehrere neben einander eingerichtet und man fand, dass sich bei einer Temperatur von 8° innerhalb 40 Tagen im Mittel 0,0044 g entwickelt hatten. Man kann also sagen, dass ein Gemenge von Calciumcarbonat und einem Ammoniaksalze bei gewöhnlicher Temperatur immer Ammoniak entwickelt, wahrscheinlich als Carbonat.

Das Ammoniak, welches sich normal im Boden befindet, ist jedenfalls Carbonat, dasjenige, welches man durch den Dünger zuführt, Sulfat. Letzteres setzt sich mit dem

$CaCO_3$ des Bodens in Carbonat um, das sich verflüchtigt. Hierin liegt also eine Ursache des Ammoniakverlustes. Die *absorbirenden Eigenschaften des Bodens* interveniren jedoch. Verf. hat Versuche mit einem sehr humusreichen Kalkboden (I.), einem sehr thonreichen Boden (II.), einem sandigen Boden (III.) u. Sand von Fontainebleau (IV.) angestellt, indem er dieselben mit $CaCO_3$ und Salmiak versetzte und im Zustande normaler Feuchtigkeit erhielt. Die Versuche dauerten 23 Tage bei 23°. Man erhielt mit I. 0,00303 g NH_3, mit II. 0,00310 g, mit III. 0,01390 g und mit IV. 0,02120 g NH_3, welches von titrirter Schwefelsäure absorbirt war. Die Natur des Bodens übt also einen sehr beträchtlichen Einfluss aus.

Leitet man einen Strom kohlensäurefreier Luft in eine Lösung von Ammonsalzen mit $CaCO_3$, so beobachtet man gleichfalls eine Ammoniakentwickelung; wendet man aber statt Luft Kohlensäure an, so ist die Ammoniakentwickelung kaum wahrnehmbar. Daher darf man schliessen, dass auch im Boden die Tendenz des Ammoniaks zur Verflüchtigung durch den CO_2-Gehalt des Bodens vermindert wird.

Im Allgemeinen ergiebt sich also, dass sowohl im Boden als auch in den Wässern eine Wechselzersetzung stattfindet, deren Resultat mit einem Ammoniakverluste verknüpft ist, doch ist dieser um so geringer, je mehr absorbirende Kraft der Boden besitzt und je mehr CO_2 er enthält. (C. r. **90**. 1216—18. [24.*] Mai. Paris, Müntz' Labor.)

Dumas, Ueber die *im Aluminium und Magnesium occludirten Gase.* Erhitzt man Aluminium im Vacuum allmälig bis zu einer Temperatur, bei welcher Porcellan zu erweichen beginnt, und lässt eine Quecksilberpumpe darauf einwirken, so kann man beträchtliche Mengen Gas extrahiren. Die Trennung des Gases scheint bei Hellrothgluth plötzlich zu erfolgen. 200 g oder 80 ccm Oel gaben 89,5 ccm Gas von 17° und 755 mm. Dasselbe bestand aus 1,5 ccm CO_2 und 88,0 ccm H. — Magnesium zeigt ein ähnliches Verhalten: bei Hellrothgluth entlässt es plötzlich etwa sein $1^1/_2$faches Volum Gas. 20 g oder 11,5 ccm Mg gaben 16,4 Gas (4,1 ccm CO und 12,3 ccm H), und 40 g oder 23 ccm Mg gaben 31,5 ccm Gas (1,5 CO_2, 1,9 CO und 28,1 H). Das Magnesium verflüchtigte sich beim Versuche und setzte sich grösstentheils durch Sublimation im Halse der Retorte in Form von Stalactiten an, welche aus zum Theil gut ausgebildeten Krystallen bestanden, welche nach einer Messung von **Des Cloizeau** dem hexagonalen Systeme angehörten. Das so gereinigte Metall würde sich vortrefflich zur Aequivalentbestimmung eignen. (C. r. **90**. 1027 bis 1029. [3.*] Mai und 1101—2. [10.*] Mai.)

4. Organische Chemie.

W. Heintz, *Zwei Verbindungen des Harnstoffes mit Goldchlorid.* (Lieb. Ann. **202**. 264—68. 20. [1.] April. Halle.)

R. H. C. Nevile und **A. Winther**, Ueber die *Constitution der Producte der Einwirkung von Brom und Salpetersäure auf aromatische Amidokörper und die sechs isomeren Dibromtoluole.* (Ber. Chem. Ges. **13**. 962—73. 24. [8.] Mai. London.)

R. H. C. Nevile und **A. Winther**, *Die sechs Tribromtoluole u. das Pentabromtoluol.* (Ber. Chem. Ges. **13**. 974—76. 24. [8.] Mai. London.)

Ad. Claus, Zur Kenntniss der *Cymole.* Wenn man diejenigen Derivate des Benzols, welche ausser einer Methylgruppe noch eine Propylgruppe (einerlei ob Normal- oder Isopropyl) als Seitenketten enthalten, unter dem Namen von Cymolen zusammenfasst, dann sind von den sechs möglichen Isomeren erst zwei bekannt, und zwar die zwei, welche die Seitenketten in der Parastellung enthalten: das gewöhnliche Cymol und das Isocymol Jacobsen's. In Gemeinschaft mit Hansen und Stüsser hat Vf. zunächst die beiden noch fehlenden Cymole mit dem Normalpropylreste dargestellt. Er bezeichnet dieselben einfach als Orthocymol und Metacymol, während sich für die beiden letzten Isomeren mit dem Isopropylreste, für deren Darstellung die Vorarbeiten auch schon in Angriff genommen sind, die Bezeichnungen Ortho- und Metaisocymol ergeben würden: 1. *Orthocymol* von Ad. Claus und H. Hansen. 2. *Metacymol* von Ad. Claus und Th. Stüsser. 3. *Paracymol* und *Schwefelsäure* von Ad. Claus und C. Cratz. 4. *Oxydation von Dibromcymol* von Ad. Claus und C. Wimmel. (Ber. Chem. Ges. **13**. 896—905. 10. Mai. [24. April.] Freiburg i. B.)

E. Salkowski, Zur Kenntniss des *Kreatinins.* Die Reaction des reinen Kreatinins wurde nur schwach alkalisch gefunden. (Z. für physiol. Chem. **4**. 133. 2. März. [23. Dec. 1879.] Berlin.)

Walther Hempel, Zur *Abwehr gegen die Herren* H. Kolbe und E. v. Meyer über die *Wirkung der Salicylsäure*; s. S. 358. (Ber. Chem. Ges. **13**. 994—1000. 24. [12.] Mai. Dresden.)

C. Willgerodt, Ueber *α-Dinitrophenyläther*, $O^1(C_6H_3[NO_2]^2[NO_2]^4)_2$. Das α-Dinitrophenyloxyd entsteht, wenn man α-Dinitrochlorbenzol auf α-Dinitrophenolkalium in geschlossenem Rohre einwirken lässt:

$$C_6H_3(NO_2)_2Cl + C_6H_3(NO_2)_2OK + (C_6H_3[NO_2]_2)_2O + KCl$$

Farbloser, gegen 195° schmelzender krystallinischer Körper. (Ber. Chem. Ges. **13**. 867. 10. Mai. [28. April.] Freiburg i. B.)

Otto Mühlhäuser, Ueber *o-Anisidin.* $C_6H_4<^{OCH_3}_{NH_2}$ wurde durch Erwärmen von Orthonitrophenol mit Jodmethyl und holzgeistigem Kali und Reduction des so entstandenen Orthonitroanisols mit Schwefelammonium dargestellt. Vf. untersuchte folgende Derivate: BrH-, H_2SO_4-Salz, Acetanisid, Dinitroacetanisid, Dianisylharnstoff, Anisylharnstoff, Anisylsulfoharnstoff, Dianisylsulfoharnstoff. — Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung wurde ein Chinon erhalten: da Orthoanisidin $C_6H_4(NH_2)^1(OCH_3)^2$ ist und bei der Ersetzung der Amidogruppe durch O das zweite O-Atom in die Parastellung tritt (Fittig u. Siepermann. Ann. **180**. 28), so ist das Chinon $C_6H_4.O^1(OCH_3)^2O^4$. Eine weitere Untersuchung dieses Körpers, durch welchen Vf. zu einem Trioxybenzol zu gelangen hofft, behält er sich vor. (Ber. Chem. Ges. **13**. 919—24. 10. Mai. [April.] Zürich, V. Meyer's Labor.)

W. Staedel und **G. Damm**, Ueber *Bromnitro- und Bromamidoanisole.*

Brom-p-nitroanisol, $C_6H_3\equiv[(OCH_3)(NO_2)Br]$,
Brom-p-anisidin, $C_6H_3\equiv[(OCH_3)(NH_2)Br]$,
Dibrom-p-anisidin, $C_6H_2[(OCH_3)(NH_2)Br_2]$,

davon Chlorhydrat, Sulfat, Oxalat. (Ber. Chem. Ges. **13**. 838—839. 10. Mai. [März.] Tübingen.)

W. H. Perkin und **W. Hodgkinson**, *Einwirkung von Natrium auf Essigsäure-Phenoläther.* Dieser war durch Behandlung von Phenol mit Acetylchlorid erhalten; Siedepunkt 193°. Die Einwirkung von Natrium ist sehr heftig unter starker Erhitzung; Wasserstoff und viel Essigäther entweichen und ein fester Körper bleibt zurück, welcher mit Wasser eine dunkel gefärbte Lösung und eine geringe Menge eines dicken Oeles giebt. Die wässerige Lösung enthält Essigsäure, Phenol und Salicylsäure. Das dicke Oel liefert bei der Destillation etwas unzersetztes Phenylacetat und eine krystallinische Masse, welche zwischen Fliesspapier abgepresst und aus Petroleum umkrystallisirt wurde. Sie besteht aus zweierlei Krystallen, welche sich durch Alkohol trennen lassen: die in Alkohol löslicheren sind glänzend weisse Nadeln von der Formel $C_{15}H_{12}O_3$, schmelzend bei 48°, mit Kali roth werdend; die weniger löslichen sind gelbe Nadeln, schmelzend bei 138°, Formel $C_{15}H_{14}O_4$, mit alkoholischem Kali eine gelbe krystallinische Verbindung gebend.

Versuche über die *Einwirkung von Natrium auf Essigsäure-Kresyläther* zeigten die Bildung von Essigäther und Salicylsäure, wie bei der vorigen Reaction; wahrscheinlich sind diese beiden Verbindungen constante Producte der Einwirkung von Natrium auf die Essigäther der Phenole. (Chem. N. **41**. 222. 14. [6.*] Mai. London, Chem. Soc.)

W. Staedel und **O. Siepermann**, Ueber eine *neue Synthese sauerstoffhaltiger organischer Basen.* Eine neue Base, $C_{16}H_{17}NO$, wurde aus Bromacetylbenzol und Dimethylanilin erhalten:

$$C_8H_7OBr + C_8H_{11}N = C_{16}H_{17}NO + HBr.$$

Sie giebt Salze mit Säuren, ein Chlorplatinat, $(C_{16}H_{17}NO.HCl)_2PtCl_4$, ein Doppelchlorid mit $SnCl_2$, mit Jodmethyl ein Ammoniumjodid, $(C_{16}H_{17}NO)CH_3J$, daraus ein Carbonat. Vff. nehmen folgende Constitutionsformel an: $C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_4—N(CH_3)_2$. (Ber. Chem. Ges. **13**. 841—44. 10. Mai. [März.] Tübingen.)

A. Bernthsen und **F. Szymanski**, Neue *Bildungsweisen von Diaminen.* Diamine, welche ein mit der Endung „iden" bezeichnetes zweiwerthiges Radical enthalten, $R—CH<^{NRR'}_{NR''R'''}$, (R, R' etc. = einwerthige Radicale oder H) sind bisher nur durch Doppelwirkung von Aldehyden und NH_3, resp. Ammoniakbasen, oder durch Einwirkung von den Aldehyden entsprechenden Dichloriden, Dibromiden etc. $R—CHCl_2$ auf Amine gewonnen worden. Sie wurden besonders von H. Schiff und von O. Wallach untersucht: meist entstehen neben ihnen noch complicirtere Diamine von der Art des Diäthylidendiphenyldiamins oder des Hydrobenzamides. Sie alle sind zufolge ihrer Darstellung in Bezug auf die an beiden Stickstoffatomen stehenden Radicale symmetrisch, d. h. es sind R, resp. R' gleich R'', resp. R'''.

Entsprechende Diamine liess die Theorie durch Reduction der Amidine erwarten, wenn es gelang, zwei Atome Wasserstoff in sie nach folgender Gleichung einzuführen:

$$R—C\Big\langle^{NR'}_{NR''R'''} + H_2 = R—CH\Big\langle^{NHR'}_{NR''R'''}$$

Derartige Reductionsversuche von Amidinen boten nicht blos deshalb Interesse, weil durch ihr Gelingen unsere Anschauungen über die Constitution der genannten interessanten Körperklasse eine neue Bestätigung erfahren mussten, sondern auch darum, weil man aus den von Bernthsen (Ann. **184**. 321; **192**. 1) zuerst dargestellten unsymmetrischen Amidinen, $R—C\Big\langle^{NH}_{NR'R''}$, entsprechende unsymmetrische Diamine, $R—CH\Big\langle^{NH_2}_{NR'R''}$, zu ge-

winnen hoffen durfte, welche noch nicht dargestellt und auf den seither bekannten Wegen nicht zugänglich sind. Bereits Biedermann (1873) hat versucht, Aethenyldiphenylamidin in obigem Sinne zu reduciren, erhielt aber stets die Zersetzungsproducte Essigsäure und Anilin.

Die Vff. haben den gewünschten Erfolg erzielt, als sie auf die alkoholische Lösung von *Benzenylmonophenylamidin*, $C_6H_5-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH}{\diagdown NHC_6H_5}$, statt Zink und Salzsäure (durch welche ein schwer lösliches und daher der Reaction sich entziehendes Doppelsalz von Zinkchlorid und salzsaurem Amidin gebildet wird) dreiprocentiges Natriumamalgam wirken liessen. — Es wurden zwei salzsaure Salze erhalten, wenn das eine rein dargestellt wurde: $C_{13}H_{14}N_2$, HCl, daraus die freie Base, *Benzylidenmonophenyldiamin*, $C_6H_5-CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NHC_6H_5}$, in Wasser unlöslich, Schmelzp. 114,5—115°. Somit ist nachgewiesen, dass Diamine durch Reduction von Amidinen gebildet werden. (Ber. Chem. Ges. **13**. 917—919. 10. Mai. [2. April.] Heidelberg.)

Otto Klein, Ueber die *Verbindungen organischer Basen mit Quecksilberhaloidsalzen.* Anilin mit Quecksilberbromid, $2C_6H_7N + HgBr_2$, Anilin mit Quecksilberjodid, $2C_6H_7N + HgJ_2$, p-Toluidin mit Quecksilberbromid, $2C_7H_9N + HgBr_2$, p-Toluidin mit Quecksilberjodid, $2C_7H_9N + HgJ_2$, o-Toluidin mit Quecksilberbromid und mit -jodid. (Ber. Chem. Ges. **13**. 834—35. 10. Mai. [März.] Tübingen.)

G. Krämer und **M. Grodzky**, Ueber den Einfluss der in dem Holzgeiste enthaltenen Nebenbestandtheile auf die *Methylirung des Anilins.* (Ber. Chem. Ges. **13**. 1005—10. 24. [10. Mai.] Berlin.)

W. v. Miller, Zur Kenntniss des *Biebricher Scharlachs.* Vergl. S. 308 und 358. (Ber. Chem. Ges. **13**. 980—82. 24. [1.] Mai.)

Franz Berger, Zur Kenntniss *guanidinartiger Verbindungen.* Forts. von **79**. 756. Vf. liess Glykokoll und Phenylcyanamid aufeinander einwirken und erhielt nach:

$$\begin{matrix} CH_2-NH_2 \\ | \;\;\wedge \\ CO-OH \end{matrix} + \begin{matrix} CN \\ | \\ NH.C_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2-NH-C{=}NH \\ | \;\;\wedge \;\;\; | \\ CO-OH \;\; NH.C_6H_5, \end{matrix}$$

einen Körper, welchen er *Glykolylmonophenylguanidin* nennt, während er für den durch Einwirkung von Phenylglykokoll auf Cyanamid zu erwartenden den Namen *Phenylglykocyamin* vorbehält:

$$\begin{matrix} CH_2-NH-C{=}NH \\ | \;\;\wedge \;\;\; | \\ CO-OH \;\; NH.C_6H_5 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_2-N(C_6H_5)-C{=}NH \\ | \;\;\wedge \;\;\;\;\; | \\ CO-OH \;\;\;\; NH_2 \end{matrix}$$

Glykolylmonophenylguanidin Phenylglykocyamin.

Vf. theilt ferner, bezugnehmend auf die von A. W. Hofmann durch Einwirkung von Cyan auf Anilin entdeckten isomeren Cyanguanidine Versuche über die Einwirkung von *Dicyandiorthotolylguanidin* auf Anilin, Toluidin, Naphtylamin, Phenylendiamin oder Amidophenol mit. (Ber. Chem. Ges. **13**. 992—94. 24. [10.] Mai. Berlin.)

Peter Griess, Ueber *kreatinartige Verbindungen aus der aromatischen Reihe.* III. Mittheil. (vergl. **75**. 228 und 275). o-Benzglycocyamidin, α- u. β-o-Methylbenzglycocyamidin (α- und β-o-Benzkreatinin). (Ber. Chem. Ges. **13**. 977—79. 24. [10.] Mai.)

C. Böttinger, Ein Wort zu O. Fischer's Aufsatz über *Diamidotriphenylmethan.* S. 293. (Ber. Chem. Ges. **13**. 958—59. 24. Mai. [18. April.] Darmstadt.)

W. Städel und **E. Sauer**, Ueber *Dioxybenzophenon.* Durch Reduction von Dinitrobenzophenon (148—149°) wurde *Flavin* und daraus mittels Kaliumnitrit (ein dem früher beschriebenen isomeres) *β-Dioxybenzophenon*, $C_{13}H_{10}O_3$, erhalten: dessen *Dibenzoxyläther*, $C_{13}H_8O_3(C_7H_5O)_2$, und *Diacetäther*, $C_{13}H_8O_3(C_2H_3O)_2$. (Ber. Chem. Ges. **13**. 836. 10. Mai. [März.] Tübingen.)

W. Städel und **Fr. Kleinschmidt**, Ueber *Isoindol.* Ergänzende Mittheilungen über *Acetophenon* (Schmelzp. 20,5 nicht 16°); Darstellung und Eigenschaften des Isoindols. (Ber. Chem. Ges. **13**. 836—38. 10. Mai. [März.] Tübingen.)

Oscar Doebner, Ueber *aromatische Amidoketone.* Die Synthese primärer aromatischer Amidoketone kann analog der der Oxyketone durch Einführung von Säureradicalen in Phenole (Doebner **78**. 50) ausgehend von Säureaniliden ausgeführt werden, in welche man ein Säureradical einführt und dann die Verseifung mit alkoholischem Kali vornimmt. So gab *Phtalanil* (Laurent und Gerhardt) $C_6H_5N{=}(CO)_2{=}C_6H_4$, mit Benzoylchlorid u. Chlorzink benzoylirtes Phtalanil, in welchem die Benzoylgruppe in dem Phtalsäurereste steht:

$$C_6H_5N{=}(CO)_2{=}C_6H_4 + C_6H_5COCl = HCl + C_6H_5CO.C_6H_4N{=}(CO)_2{=}C_6H_4,$$

und dieses lieferte mit alkoholischem Kali Phtalsäure u. ein im Kerne benzoylirtes Anilin,

$C_6H_5CO-C_6H_4NH_2$, welches als Amidobenzophenon, oder zweckmässiger als *Benzoanilin* bezeichnet werden kann. Dies ist in seiner doppelten Eigenschaft als Keton und Amin mannichfacher Umwandlungen fähig, worüber später mehr. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1011 bis 1014. 24. Mai. Berlin.)

F. Beilstein und **A. Kurbatow**, Ueber die *Constitution einiger Naphtalinderivate*. α-Bromnaphtalin, α-Nitronaphtalin, α- und β-Dinitronaphtalin. Bezüglich der letzteren (s. auch S. 294) hat sich ergeben, dass im α-Dinitronaphtalin die beiden Nitrogruppen auf beiden Benzolkernen vertheilt sind, im β-Dinitronaphtalin sich aber in einem Benzolringe befinden. (Lieb. Ann. **202**. 213—29. 20. April. [23. Febr.] Petersburg.)

M. Hönig, Ueber die *Einwirkung von Oxalsäure und Schwefelsäure auf Naphtol*, 1. Abh. Die oben bezeichnete Reaction wurde bereits, wenn auch weniger eingehend und nur zur Ergänzung der von A. Bayer inaugurirten Untersuchungen über die Phtaleïne dienend, von Jul. Grabowski (**71**. 694) studirt. Er erhielt durch Erhitzen eines Gemisches von Naphtol, Oxalsäure und Schwefelsäure auf 110—115° während zwei Stunden eine dunkle Masse, die nur zum Theil in Alkohol löslich war. Durch Extraction der im Alkohol unlöslichen Substanz mit heissem Benzol resultirte ein beim Erkalten in farblosen Warzen krystallisirender Körper, der nach wiederholtem (15 maligem) Umkrystallisiren aus Benzol schöne, farblose, glänzende Krystalle lieferte, denen die Zusammensetzung $C_{21}H_{12}O_2$ zukam, und deren Bildung Grabowski durch folgende Gleichung versinnlichte:

$$2C_{10}H_8O + CO_2 = C_{21}H_{12}O_2 + 2H_2O$$

Die Ergebnisse der Untersuchungen von Caro und Graebe, Dale und Schorlemmer u. A., in neuerer Zeit namentlich aber die von Zulkowsky über den Rosolsäureprocess, liessen es nicht uninteressant erscheinen, den auf Naphtol angewendeten analogen Process gleichfalls einem etwas eingehenderen Studium zu unterwerfen und wurde zunächst das α-Naphtol in den Kreis dieser Untersuchungen gezogen, da Vorversuche den Vf. belehrt hatten, dass das β-Naphtol wenig dankbare Resultate hoffen liess.

Es wurden bei den Versuchen stets auf 1 Theil α-Naphtol (Schmelzp. 94°), 1/2 Theil concentrirte Schwefelsäure und 1/2 Theil Oxalsäure, diese, gestützt auf die Erfahrungen, die Zulkowsky bei der Gewinnung der Rosolsäure gemacht hatte, im entwässerten Zustande bei 125—130° durch circa 3—4 Stunden zur Einwirkung gebracht. Zur leichteren Durchführung des Processes wurden nie mehr als 50 g Naphtol auf einmal angewendet und dem entsprechend zu diesen zunächst 25 g Schwefelsäure zugefügt, das Gemisch längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, und dann erst 25 g entwässerte Oxalsäure zugesetzt. Um die Temperatur während der ganzen Dauer des Erhitzens möglichst gleichmässig innerhalb des angegebenen Temperaturintervalles erhalten zu können, wurde dasselbe mit Hilfe eines Paraffinbades bewerkstelligt.

Zu Beginn der Einwirkung entwickelten sich reichliche Mengen von Kohlenoxydgas, und die Masse stellte eine dickflüssige, schwach siedende Flüssigkeit dar. Allmälig liess die Gasentwickelung nach, die Masse wurde mehr und mehr dickflüssiger, und nach etwa 3 Stunden konnte nur noch eine stossweise Entbindung von Kohlenoxyd beobachtet werden, wobei sich das Reactionsproduct an den Stellen, wo das Gas zum Durchbruch kam, stets bedeutend aufblähte. Kurz nach Eintreten der letzterwähnten Phase wurde das Erhitzen unterbrochen, und es resultirte sodann eine dunkelviolblaue, harzartig aussehende Masse, die immer von einem hellkupferroth gefärbten Körper durchsetzt war.

Sie wurde zunächst wiederholt mit Wasser im Kolben ausgekocht. Hierbei konnte man beim Umschwenken des Kolbeninhaltes ohne weiteres zwei, ihrem Aussehen nach wesentlich von einander verschiedene Körper beobachten. Der eine von ihnen, und zwar der hellrothgefärbte, erschien beim Durchschütteln der im Wasser vertheilten Masse in Form von seidenartig glänzenden Krystallschüppchen, während der andere eine bei der Kochhitze des Wassers erweichende, dunkelbraunroth gefärbte, amorphe, harzartige Masse darstellte. Durch Abschlemmen liess sich zunächst ein grosser Theil des krystallinischen Körpers isoliren, während der Rest desselben von dem zähe werdenden zweiten Reactionsproducte festgehalten wurde. Zur möglichst vollständigen Gewinnung des krystallinischen Productes wurde die harzartige Masse, die nach dem Erkalten spröde erscheint und sich leicht pulvern lässt, im zerkleinerten Zustande so oft mit sehr starkem Alkohol am Rückflusskühler ausgekocht, als der Alkohol durch die in Lösung überführte Substanz noch deutlich braun gefärbt wurde. Hierbei löste sich fast nur der amorphe, harzartige Körper, und die ersten alkoholischen Extracte erschienen tief dunkelbraun gefärbt. Nach wiederholtem Auskochen mit Alkohol resultirte endlich als Rückstand eine schwach braunroth gefärbte Masse, die der Hauptmasse nach aus einem in Blättchen krystallisirenden Körper bestand, dem nur noch geringe Mengen von amorpher Substanz beigemischt waren.

Zur vollständigen Reinigung dieses Rohproductes wurde dasselbe in sehr viel Chloroform am Rückflusskühler gekocht, die Lösung, welche in der Regel eine sehr schöne purpurviolette Färbung besass, in ein schmales, hohes Becherglas filtrirt, und nun entweder einer sehr langsamen freiwilligen Verdunstung überlassen oder mit Eisessig versetzt. In beiden Fällen, in letzterem fast unmittelbar nach dem Zusatze des Eisessigs an der Stelle, wo sich

die beiden Flüssigkeiten zu vermischen begannen, schieden sich schwach rosa gefärbte Aggregate von Krystallblättchen aus, die sich ziemlich rasch vermehrten und an der Pumpe filtrirt und mit Chloroform wiederholt gewaschen, nach dem Trocknen einen blassrosa gefärbten, seidenglänzenden Körper lieferten, der, unter dem Mikroskope betrachtet, als aus durchweg gleichartigen Krystallblättchen bestehend, erschien.

Auch nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Chloroform erhält man diesen Körper stets in der angegebenen, äusserst zart rothen Färbung. Er ist in Alkohol, Aether, Petroleumäther so gut wie unlöslich und schwer löslich in kochendem Eisessig und auch in Chloroform. Die Lösung in Eisessig besitzt einen schwachen Stich ins Gelblichbraune, und die beim Erkalten der Lösung sich abscheidenden Krystallblättchen haben gleichfalls diesen Farbenton.

Versetzt man die Lösung in Chloroform mit irgend einem fixen Alkali, so wird sie allsogleich tief sattgrün gefärbt, vollständig einer concentrirten Lösung von Chromoxydsalzen gleichend. Nach kurzem Stehen an der Luft beginnt sich die Färbung der Lösung zu ändern, geht allmälig ins Gelbgrüne und endlich ins Braunrothe über. Zur Feststellung seiner Zusammensetzung wurde der Körper dreimal aus siedendem Chloroform umkrystallisirt und der Analyse unterzogen. Er verbrennt sehr schwer, und die vollständige Verbrennung ist nur bei Benutzung eines Platinschiffchens zu erzielen. Aus der Analyse ergab sich als einfachster Ausdruck die Formel $C_{22}H_{12}O_2$. Die Bildung dieses Körpers aus Naphtol, Oxalsäure und Schwefelsäure kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$2C_{10}H_8O + 2CO = C_{22}H_{12}O_2 + 2H_2O.$$

Zur Klarstellung seiner Constitution wurden zunächst jene Reactionen ausgeführt, die über die Zahl der im Molekül enthaltenen Hydroxylgruppen Aufschluss zu geben vermögen; es wurde demnach Phosphorpentachlorid, Essigsäureanhydrid und Chloracetyl zur Einwirkung gebracht, alle dei jedoch übereinstimmend mit völlig negativem Erfolge. Die mit Phosphorpentachlorid in geeigneten Verhältnissen innig gemischte Substanz blieb beim Erhitzen am Kühler völlig intact, selbst wenn die Temperatur soweit erhöht wurde, dass bereits sämmtliches Phosphorchlorid sublimirt war; Essigsäureanhydrid, in grossem Ueberschusse angewendet, führte nach mehr als einstündigem Kochen vollständige Lösung herbei, aber aus der Lösung krystallisirte eine mit der ursprünglichen Substanz völlig identische heraus und die Analyse bewies auch, dass man es mit unveränderter Substanz zu thun habe. Aehnlich verhielt sich Chloracetyl. Damit ist, unserer heutigen Anschauung nach, das Fehlen von Hydroxylgruppen erwiesen. Unter dieser Voraussetzung ergiebt sich als wahrscheinlicher Ausdruck für die Constitutionsformel dieses Körpers $O = C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C_{10}H_6}{C_{10}H_6}}{>}C = O$, wonach er als ein *Dicarbonyldinaphtylen* (*Naphtanthrachinon*) anzusprechen wäre.

Wird der Körper mit einem grossen Ueberschusse von Aetzkali durch längere Zeit bei etwa 200° C. zusammengeschmolzen, so erhält man eine schön grün gefärbte Masse, die allmälig zähe wird und zuletzt sich zusammenballt. Unterbricht man in diesem Stadium das Erhitzen, säuert nach dem Erkalten die Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt die Lösung mit Aether aus, so resultirt eine, wie oben beschriebene grüne Lösung, die nach dem Abdestilliren des Aethers gelbgrün gefärbte tafelförmige Krystalle hinterlässt, die schon beim Erhitzen auf 100° erweichen und Wasser abgeben. Die ganze Operation muss möglichst rasch durchgeführt werden, da, wie schon früher bemerkt, die Lösung sich unter Zersetzung rasch entfärbt. Die Analyse dieses Productes ergab die Formel $C_{22}H_{14}O_3$.

Verhältnissmässig leicht lassen sich die Chlor- und Bromderivate des oben beschriebenen Dicarbonyldinaphtylen darstellen. Leitet man in eine Chloroformlösung desselben Chlorgas, so scheiden sich schon nach kurzer Zeit sehr schön entwickelte farblose Krystalle aus. Die Ausscheidung nimmt stetig im Anfange zu, nach einer gewissen Zeit ist aber keine Vermehrung der Krystalle mehr zu beobachten. Unterbricht man alsdann das Einleiten von Chlorgas und lässt die Flüssigkeit über Kalk einige Zeit stehen, so findet noch eine Anreicherung von Krystallen statt. An der Pumpe filtrirt, mit Chloroform gewaschen, stellt das Chlorproduct unter dem Mikroskop sehr schön ausgebildete Tafeln des monoklinen Systems dar, die völlig farblos und durchsichtig erscheinen. Die Analyse ergab Werthe, die sehr gut auf die Formel $C_{22}H_{10}Cl_2O_2$ stimmen. Das Bromproduct fällt beim Vermischen der Chloroformlösung mit der $2Br_2$ entsprechenden Menge Brom in Eisessig gelöst, als fleischfarbiger krystallinischer Niederschlag heraus. Der Niederschlag, auf einem Filter gesammelt und mit Chloroform ausgekocht, besteht aus monoklinen säulenförmigen Krystallen und entspricht seiner Zusammensetzung nach der Formel, $C_{22}H_{10}Br_2O_2$. Salpetersäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Das bei Kochhitze erhaltene Reactionsproduct ist, wie zahlreiche Analysen erwiesen, wahrscheinlich ein Gemisch des Mono- und Dinitroproductes. Bisher konnte Vf. keinen Weg ausfindig machen, der eine Isolirung der Nitroproducte ermöglichen würde.

Die weitere Untersuchung des im Vorstehenden beschriebenen krystallinischen Körpers, sowie die des in Alkohol löslichen amorphen, von dem es dem Vf. bisher nicht gelang,

irgend ein krystallisirendes Derivat zu erhalten, soll Gegenstand einer nächsten Abhandlung sein. (Wien. Sitzungsb. **81.** 2. Abth. vom Vf. einges. [11.* März.] Brünn, Habermann's Laboratorium.)

C. Liebermann, Ueber die *Fluorescenz der Anthracenreihe.* (Ber. Chem. Ges. **13.** 913—16. 10. Mai. [26. April.] Berlin.)

7. Analytische Chemie.

C. E. Groves, Ueber die *Bestimmung des Stickstoffes in organischen Verbindungen.* Vf. beschreibt einen Apparat (ohne Abb.) zum Auffangen des Stickstoffes bei der Verbrennung nach Dumas Methode. Derselbe besteht in zwei bürettenähnlichen verticaen Glasröhren. Die eine *a* ist graduirt und an ihrem oberen Ende mit einem Glasstöpsel verschlossen; an ihrem unteren Ende ist sie mit einem T-Rohr verbunden, von welchem der eine Schenkel mittels eines U-Rohres, das etwas Quecksilber enthält, mit der Verbrennungsröhre, der andere Schenkel durch einen langen Kautschukschlauch, mit dem unteren Ende der zweiten verticalen Glasröhre *e* in Verbindung steht. Das Verbrennungsrohr wird wie gewöhnlich beschickt, in die Röhre *a* Kalilösung von 1,25 spec. Gew. gegossen, und dabei die Röhre *e* soweit gesenkt, dass die Oeffnung der T-Röhre, welche nach dem Verbrennungsrohre führt, frei wird. Hierauf entwickelt man CO_2 und treibt die Luft aus dem Verbrennungsrohr in bekannter Weise, lässt dann die Kalilauge in *a* aufsteigen, und schliesst den Glasstöpsel, sobald jede CO_2 Blase vollständig absorbirt wird. Während der Verbrennung hält man den Flüssigkeitsspiegel in *e* etwas unter dem in *a*. Der Vorzug des Apparates soll in seiner grösseren Einfachheit und darin bestehen, dass man die Verbrennung bei vermindertem Drucke ausführen kann. Der Vf. führt aus, wie man dasselbe Rohr zu 6 bis 12 Verbrennungen brauchen kann. Zur Reduction des vorgelegten Kupfers empfiehlt Vf. das Gemenge von CO und CO_2, welches man durch Zerlegung der Oxalsäure mittels Schwefelsäure erhält. (Chem. News. **41.** 223. 14. [6.*] Mai. London, Chem. Soc.)

W. Marcet, *Bestimmung der Kohlensäure in der Athmungsluft nach Pettenkofer's Methode.* Vf. beschreibt die Art, wie er bei seinen Untersuchungen über den Einfluss der Höhe auf die Respiration (1878 und 79) die Kohlensäure bestimmt hat. (Chem. News **41.** 224. 14. [6.*] Mai. London. Chem. Soc.)

F. Beilstein und **L. Jawein**, *Ueber die Werthbestimmung von Zink und Zinkstaub.* Diese geschieht nach F. Schulze durch Bestimmung des H-Volums, welches durch den Staub aus HCl entwickelt wird. Der dazu dienende, von den Vff. verbesserte Apparat wird auf einer der nächsten Figurentafeln abgebildet werden. (Ber. Chem. Ges. **13.** 947—50. 24. [12.] Mai. Petersburg.)

M. Kuhara, *Volumetrische Bestimmung des Stickstoffs.* Die gewichtsanalytische Bestimmung des Wismuths mittels arsensauren Natrons ist unter Zuhülfenahme der Bödecker'schen Methode in eine massanalytische verwandelt worden. — Man setzt einen kleinen Ueberschuss einer gemessenen Menge von Dinatriumarseniatlösung von bestimmtem Gehalt zu der salpetersauren Wismuthlösung, versetzt nach Vollendung der Reaction mit etwas Ammoniak, säuert mit Essigsäure schwach an und titrirt das überschüssige Arseniat mit Urannitrat. Die genauesten Resultate geben die Lösungen von 20,87 g Dinatriumarseniat und 43,2 g krystallisirtem Urannitrat in 1 l Wasser. (Ber. Chem. Ges. **13.** 939. Mai.)

Bödecker, *Nachweis von Albumin im Harn.* Der Harn wird mit Essigsäure schwach angesäuert, dann einige Tropfen Ferrocyankaliumlösung hinzugefügt und schwach erwärmt. Beim Vorhandensein von Albumin, auch der geringsten Mengen desselben, entsteht sofort eine Trübung und beim Hinstellen in kurzer Zeit eine flockige Ausscheidung. (Arch. Pharm. [3.] 16. 370. Mitte Mai.)

E. Salkowski, Demonstration von *präformirten Urobilin im Harn.* 100 ccm Harn werden mit 50 ccm völlig reinen, auch alkoholfreien Aethers sanft durchgeschüttelt, der Aether abgegossen — und verdunstet. Der oft kaum sichtbare Rückstand wird mit einigen ccm Alkohol absolutus aufgenommen, in dem er sich leicht löst. Die so erhaltene Lösung ist rosenroth mit grüner Fluorescenz und zeigt den Streifen des Urobilins (Hydrobilirubin) in intensiver Weise. Es ist sehr auffällig, dass schon kleine Abweichungen das Verfahren leicht misslingen machen, so z. B. Zusatz von Alkohol oder Essigsäure beim Schütteln mit Aether. Der Nachweis gelingt keineswegs constant. (Z. f. physiol. Chem. **4.** 134. 2. März. [23. Dec.] Berlin.)

Carl Mann, Ueber *schnelle Erkennung eines Wassergehaltes in Alkohol und Aether.* Wenn man eine wässerige Lösung von 2 Thln. krystallisirter Citronensäure mit 1 Thl. Molybdänsäure vermischt und in einer Porcellanschale bis zum beginnenden Schmelzen eindampft, so giebt die entstandene dunkelblaue Masse, mit circa 30 bis 40 Thln. Wasser erwärmt, neben fixem Rückstande ein nur wenig gefärbtes gelbbraunes Filtrat, eine citronensaure Molybdänverbindung gelöst enthaltend, welche die Eigenschaft besitzt, im wasserfreien Zustande dunkelblau, im hydratischen Zustande jedoch nahezu farblos zu erscheinen. Tränkt man mit einer solchen nicht allzu verdünnten Molybdänlösung Streifen von Filtrir-

papier und trocknet dieselben bei 100° C., so tritt die blaue Färbung wieder mit grosser Intensität auf, und behalten diese Papiere an der Luft, aber vor directem Sonnenlichte geschützt, sehr lange ihre Farbe und dürfte wohl in einer Flasche hermetisch verschlossen monatelang unverändert bleiben.

Giebt man ein derartig präparirtes Papier in reines Wasser, so verschwindet die blaue Farbe, das Papier wird wieder weiss und das Wasser bleibt farblos wie zuvor. Der Eintritt dieser interessanten Erscheinung ist aber von der Temperatur des Wassers nicht ganz unabhängig; so entfärbt dasselbe schon bei 50° momentan, bei 18 bis 20° in 2 bis 3, bei 10° in 5 bis 8 Secunden. Auch sind diese Papiere durch Anwendung einer sehr concentrirten Molybdänlösung nicht allzu dunkel zu machen, da ein blässeres Papier empfindlicher wirkt. Nimmt man nun diese Reaction mit absolutem Alkohol oder Aether vor, und zwar zweckmässig in einem zu verschliessenden Glasfläschchen, so erleidet die blaue Farbe des Papiers nicht die geringste Veränderung.

Dieses „*Reagens auf Wasser*“ verhält sich auch ganz indifferent gegen Aceton, Aldehyd, Methylalkohol, sowie Gemenge von Amyl- und Aethylalkohol. In Weingeist getaucht, verschwindet die Farbe um so schneller, je grösser der Wassergehalt desselben. Ein Erwärmen beschleunigt die Wirkung. Kochender Brennspiritus entfärbt sehr schnell. Eine lange Zeit mit Aetzkalk in Berührung gewesener Alkohol konnte die blaue Farbe auch nach langem Kochen nicht verändern. Besonders geeignet ist dieses Reagens zur Erkennung eines wässerigen Aethers. (Chemikerzeitung. Polyt. Not. **35.** 152—53. Mai. Pribram.)

G. Krämer, Ueber die *quantitative Bestimmung des Acetons im Methylalkohol.* Hierzu benutzt Vf. die Lieben'sche Jodoformreaction. Man bringt in einen Mischcylinder 10 ccm Doppelnormalnatronlösung, hierzu 1 ccm des zu untersuchenden Alkohols und schüttelt tüchtig um, darauf 5 ccm Doppelnormaljodlösung unter erneutem Schütteln. Das sich in Flocken ausscheidende Jodoform wird von 10 ccm hinzugefügten Aethers aufgenommen. Von der nach kurzer Ruhe über der alkalischen Jodnatriumlösung sich klar absetzenden Aetherschicht, die etwa 9,5 ccm beträgt, wird ein aliquoter Theil (5 ccm) mittels einer Pipette herausgenommen und auf einem tarirten Uhrglase verdampft Nach dem Verdampfen des Aethers wird das Uhrglas kurze Zeit über Schwefelsäure gestellt und gewogen. Die Gewichtszunahme ergiebt das gewöhnlich in Form von gut ausgebildeten Krystallen hinterbliebene Jodoform, welches leicht in Aceton umgerechnet werden kann. 1 Mol. Aceton = 58 + 6 Jod = (127 × 6) geben 1 Jodoform = 394, von dem man $\frac{9,5}{5}$ auf dem Uhrglase hat; somit hat man das gefundene Gewicht mit $\frac{58.9,5}{394,5}$ = nahezu 0,28 zu multipliciren, um auf das in einem ccm des Alkohols enthaltenden Aceton zu kommen. Indem man das spec. Gew. des Alkoholes einsetzt, ergiebt dann eine einfache Rechnung, wie viel Procent Aceton darin enthalten waren.

Vf. hat diese Methode der Jodoformbildung, die in etwas von der von Lieben benutzten abweicht, mit einigen anderen Körpern geprüft. So giebt beispielsweise Aethylalkohol, mit den Reagentien in der oben beschriebenen Form behandelt, kein Jodoform, ebenso Essigsäure und Propylalkohol, dagegen giebt Isopropylalkohol Jodoform. Aldehyd giebt entfernt nicht die der Theorie nach zu erwartenden Mengen, denn 0,1 in wässeriger Lösung gab nur 0,028 Jodoform, 0,08 in alkoholischer Lösung gab nur 0,015 Jodoform. Hervorragend Jodoform bildende Körper sind die Ketone mit einer Methylgruppe. Es wurden geprüft: Methyläthylketon, Methylhexylketon, Methylphenylketon, von denen das erstere namentlich sich genau wie das Aceton verhielt. In den letzten beiden Körpern, die schwer löslich sind, müssen, um die Reaction recht deutlich hervortreten zu lassen, nur ganz kleine Mengen jedesmal zur Verwendung kommen.

Da bei der Einwirkung von Jod auf Aceton neben Jodoform Essigsäure erhalten wird, wie dies u. A. auch Sokolowsky (1876) nachgewiesen hat, so werden voraussichtlich aus den soeben genannten Körpern Propionsäure, Heptylsäure und Benzoësäure als Spaltungsproducte auftreten, und es dürfte somit diese Reaction ein Mittel an die Hand geben, in einfacher Weise von dem Keton zu der Säure mit einem Atom weniger Kohlenstoff zu gelangen. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1000–5. 24. [10.] Mai. Berlin.)

C. Krauch, *Bestimmung der Holzfaser und ihre Mängel.* (Landw. V.-St. **25.** 221 bis 45. Mai. Versuchsstation Münster.)

Patronillard, Zur *Bestimmung des Theïns im Thee.* 15 g Thee werden wiederholt und lange mit siedendem Wasser extrahirt, bis die Substanz vollständig erschöpft ist, die Flüssigkeiten filtrirt zur Extractconsistenz verdampft, hierauf 2 g gebrannte Magnesia und 5 g gestossenes Glas zugesetzt und völlig zur Trockne gebracht. Der so erhaltene fein geriebene Rückstand wird drei bis vier Mal mit 60 ccm Aether behandelt, von den ätherischen Lösungen wird der Aether abdestillirt, oder man lässt dieselben besser an freier Luft verdunsten, wobei sich das Theïn krystallinisch abscheidet. Die Krystalle nimmt man

mit wenig Chloroform, welches Theïn sehr leicht löst, auf und lässt in einem tarirten Glasschälchen bis zur Trockne abdunsten. Das Mehrgewicht des Schälchens giebt den Gehalt des Theïns in der untersuchten Probe unmittelbar an. — Es ist nothwendig, nicht zu wenig Aether zu verwenden, da das Theïn nur schwer löslich in demselben ist. (Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1880. Nr. 15.)

A. Rémont, Nachweis und *Bestimmung von schweren Mineral- und Harzölen, fetten Oelen und Harzen in den käuflichen Oelen.* (Bull. Par. [N. S.] **33**. 461—66 und 525 bis 532. 20. Mai und 5. Juni. Paris.)

Alexander Müller, Die *Werthschätzung des Dachkupfers.* (Ber. Chem. Ges. **13**. 1014—16. 24. [5.] Mai. Berlin.)

P. Kienlen, Prüfung der *bituminösen Schiefer und Kalksteine auf ihren Handelswerth.* Die Substanz wird kalt mit einem Gemenge aus gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff und Benzin extrahirt und das Extract eingedampft. Nähere Beschreibung s. im Orig. (Bull. Par. [N. S.] **33**. 459—61. 20. Mai. Paris. Soc. Chim.)

Ueber die krystallisirbaren Bestandtheile des Corallins,

von

Carl Zulkowsky.

Seit der Veröffentlichung der Arbeiten des Vf's. über das Corallin (**78**. 743. 761. 775) sind mehrere Abhandlungen erschienen, welche zu denselben in nahen Beziehungen stehen; es sind dies: „Ueber Triphenylmethan und Rosanilin“ von E. Fischer und Otto Fischer (Liebig's Ann. **194**. 242); „Ueber das Aurin“ von R. S. Dale und C. Schorlemmer (Liebig's Annal. **196**. 75); „Ueber das Diphenylphtalid und das Phenolphtaleïn von Adolf Bayer (**79**. 389.)

Von grösstem Interesse ist Bayer's neueste Entdeckung, wonach das Phenolphtaleïn als Abkömmling des Triphenylmethans angesehen werden muss. Die Schranke, welche Aurin und Phenolphtaleïn auseinander hielt, ist beseitigt, und da diese Beiden ein und derselben Gruppe angehören, so darf es uns jetzt nicht befremden, dass bei der Darstellung des Corallins neben Aurin eine Substanz gebildet werde, die Verf. als ein Isomeres des Phenolphtaleïns erkannte und demgemäss Corallin-Phtaleïn benannte.

Die Bayer'sche Structurformel für die Phtaleïne bestätigt indirect die Richtigkeit der analytischen Ergebnisse des Vf.'s und seiner Ansichten bezüglich der Einreihung dieser neuen Substanz. Worin deren Isomerie begründet ist, ist vorläufig nicht aufgeklärt.

Die oben citirte und auch schon einige der früheren Abhandlungen von Dale und Schorlemmer enthalten indess einige Unrichtigkeiten, welche Vf. zu corrigiren genöthigt ist, da sie seinen Antheil an der Lösung der Corallinfrage schädigen. Nachdem diese Chemiker Jahre hindurch an der Aurinformel $C_{20}H_{14}O_3$ festhielten u. deren Richtigkeit ausser allen Zweifel stellten (Ber. Chem. Ges. **10**. 1016), stellen sie nunmehr die Sache so dar, als ob die Arbeiten von E. und O. Fischer gewissermaasen nur eine Bestätigung ihrer mittlerweile corrigirten Ansichten wären.

Wer die Literatur gewissenhaft verfolgen will, wird finden, dass zu derselben Zeit, als E. und O. Fischer sich mit der Lösung der Rosanilinfrage beschäftigten, Vf. sich mit der in's Stocken gerathenen Untersuchung des Corallins befasste. Er erhielt u. a. zwei Verbindungen, deren chemische Zusammensetzung den Formeln $C_{20}H_{16}O_3$ und $C_{19}H_{14}O_3$ entsprach. Seiner früheren Ansicht zufolge erwartete er noch ein drittes Aurin, $C_{18}H_{12}O_3$, und wurde in derselben durch das Vorkommen einer Substanz von geringerem Kohlenstoffgehalte bestärkt (dieser räthselhaften Substanz von blauer Flächen-

farbe ist Vf. erst jetzt so weit habhaft geworden, dass er ausgedehntere Untersuchungen damit anstellen kann); als die Fischer'sche Abhandlung über die wahre Constitution des Rosanilins erschien, welche dem Vf. das Suchen nach einem Aurin von letzterer Zusammensetzung aus theoretischen Gründen ersparte.

Da Vf. hierdurch ersah, dass seine Arbeit eigentlich abgeschlossen sei, so hat er deren Ergebnisse in einer Notiz sofort zur Kenntniss der Deutsch. Chem. Gesellschaft gebracht (**11.** 391) und die erhaltenen reinen Präparate als Belege eingesandt. Nachträglich fanden auch E. und O. Fischer, dass der aus dem Aurin auf indirectem Wege abgeschiedene Kohlenwasserstoff in der That der Formel $C_{19}H_{14}$ entspricht (Ber. Chem. Ges. **11.** 473). Erst daraufhin haben Dale und Schorlemmer in einer Notiz (Ber. Chem. Ges. **11.** 708) zugegeben, dass sie durch neuere Untersuchungen auch zu der wahren Formel des Aurins geführt wurden, und geben in der oben citirten Abhandlung schliesslich die Beleganalysen für ihre Präparate an, ohne auch nur mit einem Worte seiner hierüber gemachten Arbeiten älteren Datums zu gedenken.

Vf. hat die Dale-Schorlemmer'sche Bereitungsweise des Corallins (Ber. Chem. Ges. **10.** 1017) geprüft, mit der von ihm angegebenen verglichen und gefunden, dass sie einen weit grösseren Zeitaufwand beansprucht, viel geringere Ausbeuten und ebenfalls kein reines Aurin liefert, sondern ein Product, welches ein Gemisch mehrerer krystallisirbarer und amorpher Körper darstellt.

Insofern war Vf. wohl berechtigt, in seiner Abhandlung zu sagen, dass er nach der Dale-Schorlemmer'schen Methode nur klägliche Resultate in jeder Hinsicht erhalten konnte.

Dale und Schorlemmer beziehen diesen Ausspruch nur auf die Ausbeute, was Vf. jedoch durchaus nicht gemeint hat (Lieb. Ann, **196.** 76). Vf. war zu diesem Ausspruche um so mehr berechtigt, als sie es selbst sind, welche zu der von ihnen empfohlenen Methode keine besondere Zuneigung verrathen, denn sie sagen wörtlich Folgendes:

„Man erhält dasselbe (d. i. reines Aurin) zwar sehr leicht aus reinem Phenol, wenn man unter besonderen Bedingungen arbeitet; aber die Reaction geht nur langsam voran und die Ausbeute ist nicht besonders gut. Wir haben daher versucht, es aus einem guten Handelsproducte abzuscheiden".

Nachdem diese Chemiker früher behaupteten, dass nach der von ihnen angegebenen Vorschrift reines Aurin resultirt, sagen sie urplötzlich in ihrer letzten Publication:

„Nebenproducte bilden sich ebenfalls sehr leicht, wenn man nicht unter besonderen Bedingungen arbeitet; dieselben mitzutheilen ist uns jedoch nicht gestattet, da unsere Erfahrungen in einer Fabrik gemacht wurden, welche den Farbstoff in vorzüglicher Güte darstellt.

Dale und Schorlemmer haben sich u. a. auch die Frage vorgelegt, durch welche Gleichung die Bildung des Aurins zu erklären wäre; sie führen an, dass sie bei der Darstellung das Auftreten von Ameisensäure beobachteten, und dass die entweichenden Gase aus gleichen Raumtheilen von Kohlenoxyd und Kohlensäure bestehen.

Die Bildung des Aurins ginge demnach ihrer Angabe zufolge nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_2H_2O_4 + 3C_6H_6O = C_{19}H_{14}O_3 + CH_2O_2 + 2H_2O.$$

Mit anderen Worten: die Oxalsäure spaltet sich in Kohlensäure und Ameisensäure, welch' erstere in 3 Moleküle Phenol eingreift und so Aurin erzeugt (Lieb. Ann. **196.** 79).

Die Ansicht, dass nascirende Kohlensäure die Bildung des Aurins veranlasse, haben bekanntlich BAYER und E. und O. FISCHER zuerst ausgesprochen, das Auftreten von Ameisensäure hingegen hat Verf. zuerst beobachtet und hierauf aufmerksam gemacht.

Vf. hält die nascirende Ameiseasäure oder das nascirende Kohlenoxydgas überhaupt für diejenigen Substanzen, welche die Bildung des harzartigen Corallinbestandtheiles veranlassen.

Da es dem Verf. niemals gelingen wollte, den Process nur auf die Bildung des Aurins einzuschränken, da andererseits die frei gewordene Ameisensäure in keinem Verhältnisse steht zu der Menge, die sich der Theorie nach bilden sollte, da ferner die entweichenden Gase immer nur aus gleichen Volumtheilen Kohlenoxyd und Kohlensäure, also nur aus der secundären Zersetzung der Oxalsäure hervorgehen, so hält es der Vf. für wahrscheinlicher. dass der Corallin-Bildungsprocess in der Hauptsache nach folgender Gleichung verläuft:

$$2(C_2H_2O_4) + 9(C_6H_6O) = 2(C_{19}H_{14}O_3) + C_{20}H_{16}O_4 + 7H_2O$$

Oxalsäure — Phenol — Aurin — Corallin-Phtalin.

Es ist wohl nicht leicht denkbar, dass dieser Process, mit Rücksicht auf die chemische Natur der aufeinander wirkenden Stoffe, ein glatter sein könnte: es werden sich wohl immer verschiedene andere Körper durch secundäre Processe bilden, wie dies die Untersuchung des Rohproductes ja ohnehin erweist.

Neuere Beobachtungen bei der Darstellung des Corallins.

Da Vf. zur Fortsetzung seiner Arbeiten über die Corallinbestandtheile einer grösseren Menge derselben in reinem Zustande nöthig hatte, als ihm augenblicklich zur Verfügung stand, so hat er neuerdings eine grosse Menge von Corallin dargestellt und dieses in seine Bestandtheile geschieden.

Mit der Verarbeitung des Phenols verband er die Vornahme von vergleichenden Versuchen, um zu erfahren, welche Factoren auf die Ausbeute und auf die Qualität des Rohproductes von Einfluss sind.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind nun folgende:

1. Es ist nicht zweckmässig, das Gemisch von Phenol und Schwefelsäure zu erhitzen, in der Absicht, die Bildung von Sulfophenol zu vervollständigen.

Vf's. ursprüngliche Methode — die ein längeres Erwärmen sogar vorschreibt — muss hiernach corrigirt werden.

2. Die in seinem Recepte angegebene Menge von $^2/_3$ Thln. Schwefelsäure kann ohne weiteres auf $^1/_2$ Thl. verringert werden; die Oxalsäure ist jedoch in entwässertem Zustande zu verwenden.
3. Vf. erhielt ganz gute Resultate, wenn er 1 Thl. Phenol mit $^1/_2$ Schwefelsäure von 66°B. zusammenmischte, hierauf 0,6—0,7 Thle. entwässerter Oxalsäure zusetzte und so lange auf 120—130°C. erhitzte, bis der Kolbeninhalt in eine beim Erkalten zähe Masse überging und die Gasentwickelung entschieden schwächer geworden war. Es sind bis zur Beendigung dieses Processes ungefähr 24 Stunden erforderlich, und die Ausbeute schwankt zwischen 60—70 p. c.

(Fortsetzung folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Fortschritte bei Entphosphorung des Roheisens. (Forts. v. S. 415.) Der Process Krupp oder Narjes-Bender vermag unter den günstigsten Umständen nicht mehr als 80 p. c. des im Roheisen enthaltenen Phosphors zu entfernen. Diese Art der Entphosphorung ist mit einer nahezu vollständigen Abscheidung des Siliciums verbunden, weshalb das Product, obwohl es nahezu den ganzen Kohlenstoffgehalt hat, beim Bessemerprocess nicht verwendet werden kann. Hat man sehr phosphorreiche Roheisensorten, wie die von Cleveland, aus der Moselgegend oder Luxemburg, welche 1,5 bis 2 p. c. Phosphor enthalten, so bleiben in dem Schlussproducte immerhin noch 0,3 bis 0,5 p. c. Phosphor zurück, weshalb es für den Siemens-Martin-Process wenig geeignet erscheint. Um gute Fabrikate zu erhalten, müsste man dieser phosphorhaltigen Masse Eisenabfälle erster Qualität zusetzen, was auch nicht immer möglich ist. Krupp's Process scheint daher, wenige Fälle ausgenommen, nur geeignet, ein siliciumarmes und nahezu entphosphortes Roheisen durch eine einfache Arbeit, welche auch ökonomisch zu sein scheint, darzustellen. Ein solches Roheisen ist leicht zu verpuddeln, giebt gutes Staubeisen und kann in den Giessereien für die Erzeugung von Gussstücken, an welche grosse Anforderungen bezüglich der Festigkeit gestellt werden, verwendet werden. Nach dieser allgemeinen Betrachtung können jedoch die gewiss sehr interressanten Resultate des Krupp'schen Verfahrens nicht mit jenen des Thomas-Gilchrist'schen Processes zur Erzeugung von Stahl aus sehr phosphorreichen Roheisensorten concurriren.

Um die Angaben, welche Vf. schon früher brachte, zu ergänzen, theilt er einiges aus den Publicationen Holley's über diesen Process mit.

Der Ofen hat eine rotirende Herdsohle und eine Siemensfeuerung wie die Pernotöfen zum Stahlschmelzen. Die bewegliche Herdsohle hat einen Durchmesser von 4 m und eine Tiefe von 1 m. Die Ausfütterung, welche eine Dicke von 20 bis 30 cm hat, wird aus grossen Stücken von Eisensteinen hergestellt und werden die Zwischenräume mit Erzklein ausgefüllt. Mittels einer raschen Hitze wird die Masse oberflächlich eingeschmolzen, während die Ofensohle nur 3 bis 4 Umdrehungen pro Minute macht.

An die zu verwendenden Erze werden folgende Anforderungen gestellt. Sie sollen nicht weniger als 6 p. c. Kieselerde enthalten, damit sie zusammensintern, aber auch nicht mehr als 15 p. c., damit sie nicht schmelzen. Um die übrigen Elemente handelt es sich nicht, da die Entphosphorung selbst mit Erzen gelingt, welche 4 p. c. Phosphorsäure enthalten. Dies ist eine Thatsache, die Bell schon bei seinen Versuchen, Roheisen von Cleveland mit phosphorhaltigen Erzen zu entphosphoren, gefunden hatte. Die zu behandelnden Roheisensorten sollen nicht mehr als 1 p. c. Silicium enthalten, weil sonst die Herdsohle zu rasch zu Grunde geht. Je weniger Silicium vorhanden ist, desto besser gelingt die Arbeit. Man fügt der Ausfütterungsmasse übrigens etwas Kalk zu, wenn das Roheisen mehr Silicium enthält. Da Mangan die Arbeit erleichtern soll, so fügt man, wenn das Roheisen kein Mangan enthält, etwas Spiegeleisen zu. Das Mangan schützt den Kohlenstoff vor Oxydation, befördert die Flüssigkeit und gewährt bessere Resultate. Die Charge besteht aus 5 bis 7 t Roheisen. Nach dem Eintragen lässt man die Herdfläche 11 Mal pro Minute rotiren, das Metallbad beginnt zu steigen, in 2 bis 3 Minuten kocht es lebhaft auf und es entweicht Kohlenoxydgas. Die eigentliche Arbeit verläuft sehr schnell, sie dauert kaum 10 Minuten, abgesehen von der Zeit, die zum Repariren des Ofens, zum Guss etc. nothwendig ist. Im Ganzen braucht man 1,5 Stunden, um den Process mit 5 bis 7 t durchzuführen, so dass man in 10 Stunden nahezu 9 Arbeiten macht und in 24 Stunden 80 bis 90 t Roheisen entphosphort. Der Abbrand ist sehr gering, da etwas Eisen aus den Erzen reducirt wird und schwankt zwischen 1 bis 2,5 p. c. Die Arbeit ist daher wenig kostspielig. (Oest. Zeitschr. **28.** 140—141. März.)

Erkennung von Chloralhydrat, von Ag. Belohoubek. Die Reactionen des Chloralhydrates sind mit Ausnahme des Schmelz- und Siedepunktes und des Aggregatzustandes so ziemlich die gleichen, wie die des flüssigen Chlorals. Man verlangt, dass das Chloralhydrat 1. vollkommen flüchtig sei, 2. löslich in Alkohol, Aether und Wasser, 3. bei 46° C. schmelze, 4. bei 96—98° C. siede, 5. mit Kalilauge erhitzt Chloroform abgebe, das man durch den Geruch wahrnehmen kann. Dazu kommt nun noch eine neue von Frank Ogston publicirte Reaction, welche sich auf das Verhalten von Chloralhydrat zu Schwefelammonium basirt. Setzt man zu einer Chloralhydratlösung von mittlerer Stärke gelbes Schwefelammonium, so wird nicht unmittelbar, aber in kurzer Zeit die farblose Flüssigkeit eine orangegelbe Färbung annehmen, beim längeren Stehen trübt sich die Flüssigkeit und wird unter Entwickelung eines sehr unangenehm riechenden Gases braun. Wenn man die Flüssigkeit bald nach dem Vermischen beider Agentien erhitzt, so erfolgt die Bildung des mehr rothen als orangefarbigen Niederschlages alsbald. Sehen wir nun zu, bei welcher Grenze der Verdünnung das Chloralhydrat durch Schwefelammonium noch nachgewiesen werden konnte, so ergiebt sich aus den speciellen Versuchen Ogston's, dass eine 0,01 g Chloral haltende Flüssigkeit mit Schwefelammonium in 6 Stunden die braune Farbe, den charakteristischen Geruch annimmt und einen Niederschlag enthält; eine 0,001 g haltende Flüssigkeit zeigt nach 12 Stunden eine orangegelbe Farbe, aber weder Geruch noch Niederschlag, und eine wässerige Lösung, die nur 0,0001 g Chloralhydrat enthält, zeigt blos eine strohgelbe Farbe. O. bemerkt überdies, dass ein Irrthum mit Chloro-

form, Chloräther, Benzol, Naphta, Ameisensäure etc. nicht vorkommen kann, da dieselben kein ähnliches Resultat ergeben. Den Erfahrungen des Vf's. zufolge ist aber das Verhalten des Butylchlorales (sogen. Crotonchloral) zu Schwefelammonium dasselbe wie das des Chloralhydrates. (Rundsch. f. Pharm.; Pol. Notizbl. **35.** 122—23. April.)

Patente: W. Gellhorn und H. Flottmann u. Co., Bochum, Schmelzeinrichtung *zur Gewinnung von Talg.* (D. P. 7211 v. 1. Mai 1879. Abb.: Pol. J. **236.** 45.) — Ch. de Montblanc und L. Gaulard, *Herstellung der Ammoniaksoda.* Paris. (D. P. 8498 v. 20. Mai 1879. Abb.: Pol. Journ. **236.** 52—54.) — Franz Ströhner und Theodor Scholz, Kötschenbroda und Dresden. *Gasabführungsvorrichtung bei Coaksöfen* mit selbstthätigem Druckregulator. Absaugen der Gase durch mehrere bis auf die Kohlen niedergeführte eiserne Röhren. (D. P. 8174 v. 29. Mai 1879.) — Ferd. Heckel und Oscar Ottmann, Neustadt a. H. Apparat zur *Darstellung von Leuchtgas.* Erzeugung von Wasserstoff in Bleibottichen aus Eisenspähnen und Schwefelsäure, Carburirung durch Gasolin. (D. P- 8865 v. 13. Mai 1879.) — Anton Zenisek, Dobrowitz, Apparat *zur fabrikmässigen Darstellung der Kieselfluorwasserstoffsäure.* Eiserne Röhren zur Entwickelung von $SiFl_4$, Absorptionsgefäss mit Rührwerk. (D. P. 9072 v. 30. Mai 1879.) — A. Rümpler, Darstellung *von gyps- und eisenfreier Magnesia* aus rohem Chlormagnesium. Die Endlaugen der Verarbeitung des Carnallits werden mit $^1/_5$ p. c. Kalk versetzt, wodurch alles FeO etc. fällt. Schliesslich wird alles Magnesiahydrat durch Kalkbrei niedergeschlagen. (D. P. 8777 v. 15. Juni 1879.) — Wilhelm Bitter, Bielefeld. *Apparate für Laboratorien und Apotheken.* (D. P. 8480 v. 13. Juni 1879.) — Carl Möller, Kupferhammer. *Filtration von Gasen und Dämpfen.* Apparat mit Innen- u. Zwischenwänden aus Schlackenwoll- und anderen Filtern. (D. Pat. 8806 v. 17. Juni 1879.) — J. Radig, Schweidnitz. *Düngepulver aus menschlichen Excrementen.* Mischung mit calcinirtem Na_2SO_4, Kieserit und $FeSO_4$. (D. P. 8466 v. 17. Juni 1879.) — A. Rümpler, Hecklingen. *Entfernung pectinartiger Stoffe aus anorganischen Salzlösungen.* Fällung durch MgO, $MgCO_3$ oder $Mg(HO)_2$. Wiedernutzbarmachung des Schlammes durch Glühen oder Lösen in HCl und fractionirte Fällung durch CaO. (D. P. 9075 v. 15. Juni 1879.)

Inhalt: Beilstein, F., u. A. Kurbatow, Constit. einiger Naphtalinderivate 424. — Beilstein, F., und L. Jawein, Werthbest. von Zink u. Zinkstaub 426. — Belohoubek, Ag., Erkennung von Chloralhydrat 431. — Berger, Fr., Zur Kenntniss guanidinartiger Verbb. 423. — Bernthsen, A., u. F. Szymanski, Neue Bildungsweisen von Diaminen 422. — Bitter, W., Apparat für Laboratorien u. Apotheken 432. — Bödecker, Nachweis v. Albumin im Harn 426. — Böttinger, C., Diamidotriphenylmethan 423. — Claus, Ad., Zur Kenntniss der Cymole 421. — Cooke, J. P., Weins. Silber-Antimonoxyd 419. — Des Cloizeau, Im Aluminium und Magnesium occludirten Gase 421. — Doebner, Osc., Aromatische Amidoketone 423. — Dumas, Im Aluminium u. Magnesium occludirte Gase 421. — Gellhorn, W., u. H. Flottmann u. Co. Schmelzeinrichtung zur Gewinnung von Talg 432. — Griess, P., Kreatinartige Verbb. aus der aromatischen Reihe 423. — Groves, C. E., Best. des Stickstoffes in organischen Verbb. 426. — Heckel, Ferd., u. Osc. Ottmann, Apparat zur Darst. von Leuchtdas 432. — Heintz, W., Zwei Verbb. des Harnstoffes mit Goldchlorid 421. — Hempel, W., Wirkung der Salicylsäure 421. — Hernandez, E. M. y., Explosives Antimon 418. — Hönig, M., Einw. von Oxalsäure und Schwefelsäure auf Naphtol 424. — Jones, H. Ch., Verbrennungsrückstand des Schwefels 418. — Kienlen, P., Prüfung der bituminösen Schiefer und Kalksteine auf ihren Handelswerth 428. — Klein, O., Verbb. organischer Basen mit Quecksilberhaloidsalzen 423. — Köhler, H., Verh. von Antimonpentachlorid gegen Phosphortrichlorid 418. — Krämer, G., Quantitative Best. des Acetons im Methylalkohol 437. — Krämer, G., u. M. Grodzky, Einfl. der in dem Holzgeiste enthaltenen Nebenbestandtheile auf die Methylirung des Anilins 423. — Krauch, C., Best. der Holzfaser und ihre Mängel 427. — Krupp, Fortschritte bei Entphosphorung des Roheisens 431. — Kuhara, M., Volumetrische Best. des Stickstoffs 426. — Liebermann, C., Fluorescenz der Anthracenreihe 426. — Mann, C., Schnelle Erkennung eines Wassergehaltes in Alkohol und Aether 426. — Marcet, W., Best. der Kohlensäure in der Athmungsluft nach Pettenkofer's Methode 426. — Marié-Davy, Kohlensäuregehalt der Luft 417. — Miller. W. v., Zur Kenntniss des Biebricher Scharlachs 423. — Möller, C., Filtration von Gasen und Dämpfen 432. — Montblanc, Ch. de., u. L. Gaulard, Herstellung der Ammoniaksoda 432. — Mühlhäuser, O., Ueber o-Anisidin 422. — Müller, Alex, Werthschätzung des Dachkupfers 428. — Narjes-Bender, Fortschritte bei Entphosphorung des Roheisens 431. — Nevile u. Winther, Die sechs Tribromtoluole und das Pentabromtoluol 421. — Nivet, Einw. der Ammonsalze auf kohlensauren Kalk 420. — Offret, J., Dichte des flüssigen Sauerstoffes 417. — Patronillard, Best. des Theïns im Thee 427. — Perkin, W. H., und W. Hodgkinson, Einwirkung von Natrium auf Essigsäure Phenoläther 422. — Radig, J., Düngepulver aus menschlichen Excrementen 432. — Reichl, C., Färbende Subst. im Schwefelkohlenstoffe 420. — Reinitzer, B., und H. Goldschmidt, Einw. einiger Metalle und Metalloide auf Phosphoroxychlorid 419. — Reiset, J., Kohlensäuregehalt der Luft 417. — Rémont, A., Nachweis und Best. von schweren Mineral- und Harzölen 428. — Rümpler, A., Darstell. von gyps- und eisenfreier Magnesia aus rohem Chlormagnesium; Entfernung pectinartiger Stoffe aus anorgan. Salzlösungen 432. — Salkowski, E., Zur Kenntniss des Kreatinins 421; Demonstration v. präformirtem Urobilin im Harne 426. — Staedel, W., und G. Damm, Bromnitro- und Bromamidoanisole 422. — Städel, W., und Fr. Kleinschmidt, Isoindol 423. — Staedel, W., und O. Siepermann, Synthese sauerstoffhalt. organ. Basen 422. — Ströhner, Fr., und Th. Scholz, Gasabführungsvorrichtung bei Coaksöfen 432. — Teclu, N., Antimon-Zinnober 418. — Willgerodt, C., a-Dinitrophenyläther 421. — Wills, W. L., Atomgewicht des Tellurs 418. — Zenisek, A., Apparat zur fabrikmässigen Darst. der Kieselfluorwasserstoffsäure 432. — Zulkowsky, C., Krystallirbare Bestandtheile des Corallins 428. —

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

JUL 31 1880

No. 28. Chemisches Central-Blatt. 14. Juli 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

H. Debray, *Einwirkung der Säure auf Legirungen von Rhodium mit Blei und Zink.* Das Blei legirt sich weder mit Iridium, noch mit Ruthenium. Diese Metalle lösen sich einfach darin bei hoher Temperatur und krystallisiren beim Abkühlen wieder heraus, so dass, wenn man den Bleiregulus, in dem sie enthalten sind, mit verdünnter Salpetersäure behandelt, die beiden Metalle in Form eines glänzenden Krystallpulvers, welches in allen Säuren und selbst in Königswasser unlöslich ist, übrig bleiben. Platin und Rhodium dagegen verbinden sich mit Blei unter Entwickelung von Wärme und Licht und können auch damit krystallisirte Legirungen eingehen. Ist das Blei in grossem Ueberschusse (mehr als 5 Thle. Blei auf 1 Thl. Edelmetall) vorhanden, so erhält man eine leicht schmelzbare Legirung, welche von verdünnter Salpetersäure leicht angegriffen wird, wobei ein Rückstand bleibt, der aus Platin oder Rhodium, verbunden mit einer gewissen Menge Blei, besteht. Bei Anwendung von Platin ist der Rückstand eine wirkliche Legirung, welche 11 p. c. Blei enthält und sich in Königswasser mit grösster Leichtigkeit löst. Bei Anwendung von Rhodium aber ist der Rückstand ganz anderer Natur, und seine Untersuchung bietet ein ganz besonderes Interesse dar.

Einwirkung von Blei auf Rhodium. Schmilzt man bei höherer Temperatur in einem Kohlentiegel ein Theil Rhodium mit 2—3 Thln. Blei, so erhält man einen krystallinischen Regulus von der Farbe des Wismuthes. Durch verdünnte Salpetersäure wird er angegriffen, indem sich das überschüssige Blei löst und eine bestimmte Legirung, $PtRh_2$, in kleinen glänzenden Krystallen zurückbleibt, ausserdem eine schwärzliche Substanz, welche, da sie leichter ist, durch Schlemmen oder durch Einwirkung von Königswasser getrennt werden kann. Letzteres löst die schwarze Substanz, ohne die krystallisirte Legirung anzugreifen. Die Menge der ersteren steigt mit der Menge des mit dem Rhodium legirten Bleies: enthält der Regulus 15 p. c. Rhodium oder mehr, so besteht der Rückstand nur aus der schwarzen Substanz, welche aus kleinen schwärzlichen, zerbrechlichen Nadeln ohne Metallglanz besteht. Unter dem Mikroskope erscheinen die Flächen dieser Krystalle nicht eben, sondern gestreift und durch die Säure zerfressen. Beim Erwärmen geben die Krystalle zuerst etwas Wasser ab und verbrennen bei 400° unter Erzeugung von Wärme und Licht. Hierbei entwickeln sich Stickstoff und Oxyde des Stickstoffes, es bleibt ein Rückstand, der aus unvollkommen oxydirtem Rhodium und Blei besteht. Die schwarze Substanz enthält also Blei, Rhodium, Stickstoff, Sauerstoff nebst etwas Wasser, welches sie bei 200° abgiebt und an der Luft wieder aufnimmt. In schwach concentrirtem Königswasser löst sie sich leicht auf, ebenso in conc. warmer Schwefelsäure, wobei schweflige Säure entweicht. Die Zusammensetzung des Rückstandes ist übrigens nicht völlig constant, sie hängt von dem Rhodiumgehalte der Legirung und ebenso von der Dauer der Einwirkung der Salpetersäure ab. Man findet darin 63—66 p. c. Rhodium, 15—20 p. c. Blei, 2—3 p. c. Wasser und 15—17 p. c. Sauerstoff und Stickstoff. Die letzteren beiden Elemente sind darin nahezu in dem Verhältnisse, in welchem sie Salpetersäure bilden, enthalten. Man kann die Elementarzusammensetzung dieses Körpers ausdrücken, indem man sagt, dass er aus Blei und den Elementen der Salpetersäure besteht; gleichwohl kann man die Verbindung nicht als ein basisches Nitrit von Rhodium und Blei ansehen. Sie enthält

nicht so viel Sauerstoff, als zur völligen Oxydation des Rhodiums, Bleies und Stickstoffes nöthig ist; Kali, welches einem metallischen basischen Nitrit seine Säure entziehen würde, wirkt auf die Verbindung gar nicht ein. Endlich wird bei der Zersetzung eines Metallsalzes im Allgemeinen keine Wärme entwickelt, sondern in der Regel absorbirt. Man könnte die Verbindung vielleicht mit den Nitrokörpern der organischen Chemie vergleichen, in welchen der Wasserstoff durch eine äquivalente Menge Untersalpetersäure vertreten ist und welche bei einer gewissen Temperatur explodiren. Allein es existirt keine bekannte Thatsache, welche die Möglichkeit der Vertretung von Rhodium oder Blei durch Untersalpetersäure anzunehmen gestattet. Uebrigens findet man bei der näheren Untersuchung der Rückstände, welche man erhält, wenn man Legirungen von Zink mit einem Platinmetall in Salzsäure löst, gewisse Thatsachen, welche offenbar mit der obigen analog sind und deren Erklärung zu einer solchen Annahme nicht nöthigt.

Der Rückstand, der beim Lösen von rhodiumhaltigem Zink in conc. heisser Salzsäure bleibt, enthält ungefähr 20 p. c. Zink und deflagrirt, wenn er im Vacuum erhitzt wird, bei 400° mit Lebhaftigkeit ohne Entwickelung von Gas. Das Deflagrationsproduct besitzt einen metallischen Glanz, den es vorher nicht hatte und ist fast unlöslich in Königswasser geworden. Aehnliche Erscheinungen zeigen sich bei iridium- und rhodiumhaltigem Zink. Es giebt also mehrere Metalle aus der Platingruppe, und darunter besonders das Rhodium, deren Legirungen mit dem Zink in zwei isomeren Zuständen existiren können, in denen sie ein sehr verschiedenes Verhalten zeigen. Wie in allen Fällen dieser Art ist diejenige Modification, welche die grösste Menge latenter Wärme enthält, am leichtesten angreifbar.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf diese Rückstände ist besonders interessant. Diese Säure greift sie schwierig an, d. h. wenn sie z. B. auf den Rückstand von 20 p. c. Zink haltigem Rhodium einwirkt, so löst sie ein wenig Zink und Rhodium; aber ein ziemlicher Theil der Säure verbindet sich mit dem Rückstande, welcher hierdurch explosiver wird, wenn man ihn auf diejenige Temperatur erhitzt, bei welcher die isomere Umwandlung der ursprünglichen Substanz stattfindet.

Dieselben mit Salpetersäure verbundenen Producte entstehen auch, wie sich nach dem vorher Erwähnten erwarten lässt, wenn man rhodium- und iridiumhaltiges Zink mit Salpetersäure behandelt. In diesem Falle entwickeln sich bei der Explosion Gase, welche aus Stickstoff und Oxyden des Stickstoffes bestehen. Der Rückstand wird durch unvollkommen oxydirtes Zink und Edelmetall gebildet.

Es ist offenbar, dass zwischen diesen Producten und dem, welches aus Rhodium erhalten wurde, die grösste Analogie besteht; man kann also sagen, dass letzteres eine explosive Legirung von Rhodium und Blei ist, welche jedenfalls infolge ihrer grossen Porosität eine beträchtliche Menge Salpetersäure absorbirt hat. In einer folgenden Mittheilung wird der Vf. die Anwendung besprechen, welche man von diesen eigenthümlichen Eigenschaften der Rhodiumbleilegirung für die rasche und ökonomische Extraction des Rhodiums aus den Rückständen von der Darstellung des Platins machen kann; auch wird er einige neue Beiträge zur Geschichte dieses Metalles liefern. (C. r. **90.** 1195—99. [24.*] Mai.)

Apparate

mit Abbildungen auf Tafel III. und IV.

Ueber die Darstellung von Acetylen, von E. Jungfleisch. (Fig. 1 u. 2. Taf. III.) Vf. hat einen Apparat construirt, mit welchem man Acetylen durch unvollkommene Verbrennung von Leuchtgas erzeugt. Da die Reinigung desselben von anderen gleichzeitig mit ihm entstehender Gasen durch ammoniakalisches Kupferchlorür geschieht, so darf unter den Verbrennungsproducten kein freier Sauerstoff sein. Diese Bedingung ist schwer zu erfüllen, wenn man die Verbrennung wie gewöhnlich an freier Luft vornimmt. Vf. wendet daher die umgekehrte Verbrennung an, indem er einen Luftstrom in Leuchtgas leitet und jenen so regulirt, dass die Flamme ganz geschlossen erscheint. Der Brenner ist in Fig. 1 abgebildet. Er besteht aus einem Cylinder *cc'*, der unten mit Löchern versehen ist, die man durch einen drehbaren, ebenso durchlöcherten Mantel öffnen und schliessen kann. Diese Röhre dient zur Einführung von Luft. Das Leuchtgas tritt durch *G* in eine cylindrische Büchse *bb'*, passirt dann zur gleichförmigen Vertheilung in einen ringförmigen Raum zwischen dem Cylinder *cc'* und einem weiteren *aa'* und steigt an der Aussenwand von *cc'* in die Höhe, so dass es die einströmende Luft wie ein Mantel umgiebt. Eine Hülse *dd'* trägt den Glascylinder *V* (Fig. 2) 30 cm hoch, welcher durch etwas Oel in der Hülse gedichtet ist. Innerhalb *V* vollzieht sich also die unvollkommene Verbrennung. Er ist durch einen Messingcylinder *MI* verlängert, welcher mit dem Kühler *RR'* verbunden ist. Dieser dient zur Abkühlung der Gase und Condensation des Wasserdampfes, welcher darin enthalten ist. Das gebildete Wasser läuft durch den hydraulischen Verschluss *H* ab. Die Gase werden durch eine Filterpumpe durch *O* aspirirt. Am oberen Ende von *M* ist ein kleines offenes Rohr *J* und daneben ein kleiner Gasbrenner *B* angebracht, da-

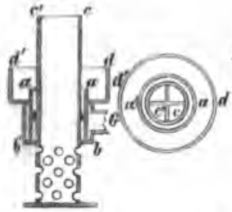


Fig. 1.

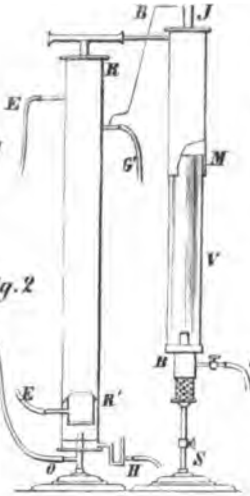


Fig. 2

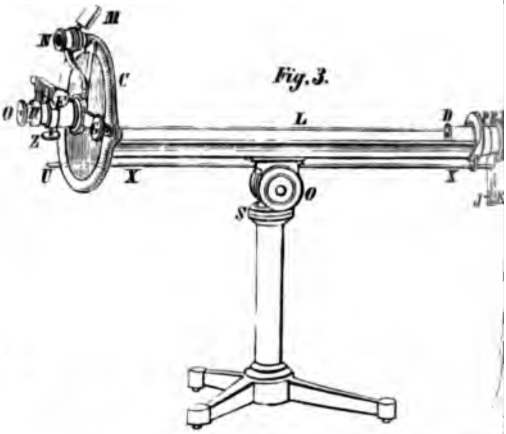


Fig. 3.

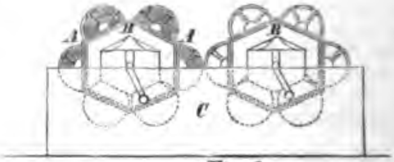


Fig. 9.

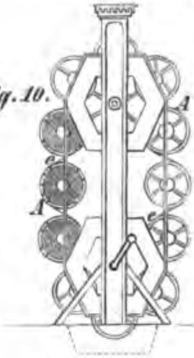
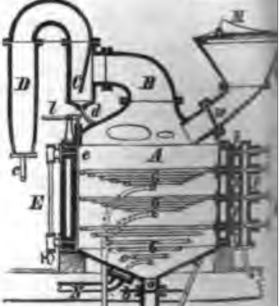


Fig. 10.



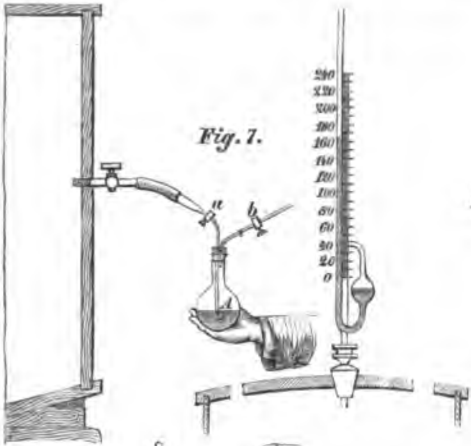


Fig. 7.

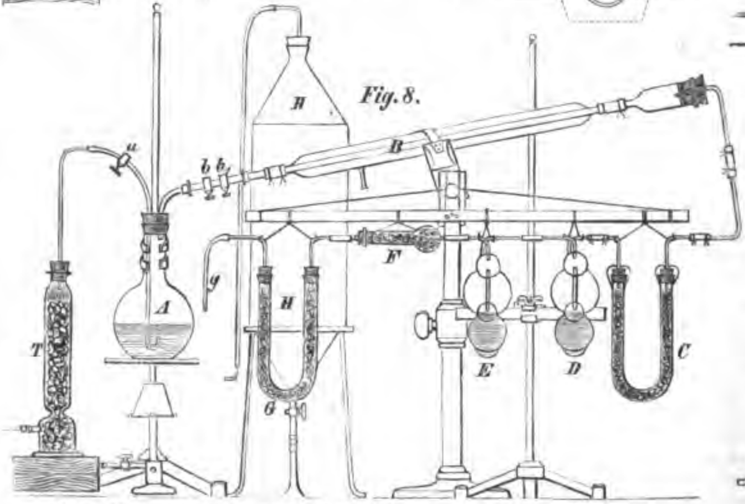


Fig. 8.

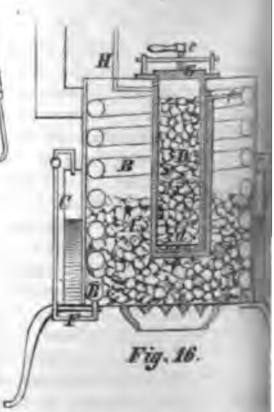
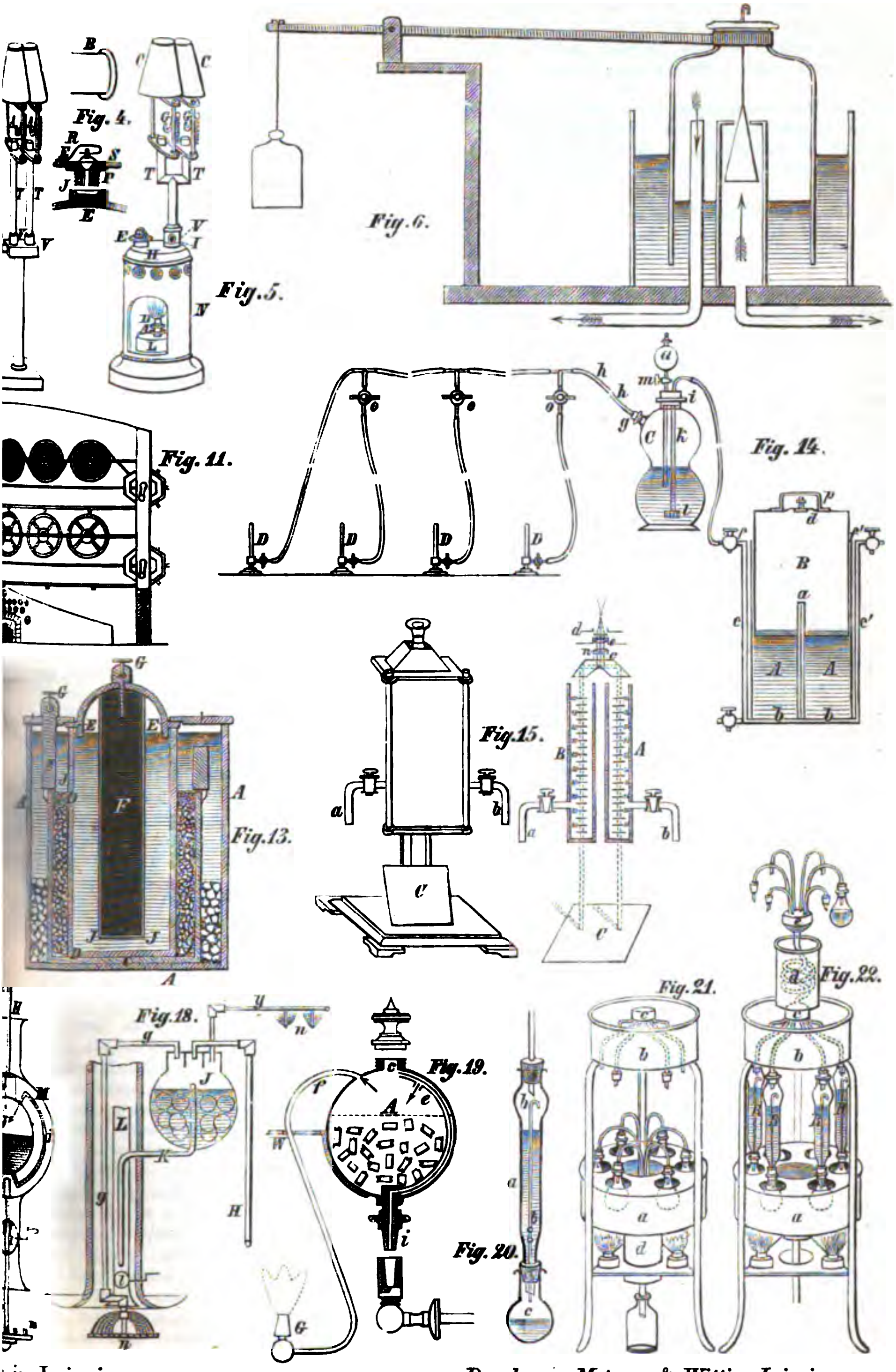


Fig. 16.

Gez. Eugen Strassberger, Leipzig.

Verlag von Leop

Tafel III.



in Leipzig.

Druck von Metzger & Wittig, Leipzig.

mit in Zeiten, wenn der Aspirator nicht fungirt, die brennbaren Gase einen Austritt finden und, indem sie verbrennen, nicht belästigen. Damit aber durch *J* keine Luft in den Cylinder *MJ* eintritt, muss innerhalb des letzteren ein etwas stärkerer Druck erhalten werden, und zu diesem Zwecke regulirt man den Gang der Pumpe so, dass während des ganzen Versuches bei *J* immer eine kleine Flamme sichtbar ist.

Der Versuch zeigt, dass die Ausbeute an Acetylen mit der Menge der eingeführten Luft wächst und bis zu 7—8 p. c. der Verbrennungsproducte nach der Condensation des Wassers steigen kann; andererseits ist aber die Luftmenge durch die Nothwendigkeit, die Flamme geschlossen zu halten, begrenzt. Als günstigstes Verhältniss zwischen Luft und Gas wird es bezeichnet, wenn die Flamme bei *J* blass brennt und leicht verlischt.

Die Absorption des Acetylens erfolgt wie gewöhnlich durch ammoniakalisches Kupferchlorür in der Flasche *L*; bei raschem Strome müssen mehrere Flaschen angelegt werden. Die vorgelegte Flasche *F* ist leer, damit die Flammen gleichmässig brennen. Der Apparat functionirt regelmässig und liefert per Stunde ca. 15 l Gas. (C. r. **90**. 364—67. [23.*] Febr.)

Laurent's verbessertes Polarisationsinstrument für Zuckerbestimmungen. Ueber die Construction dieses Instrumentes u. den Gang der Lichtstrahlen ist schon früher (S. 185) berichtet. In Fig. 3, 4 und 5, Taf. III. ist es in seiner neuen Gestalt dargestellt.

A gelbe einfarbige Flamme; die Entfernung der einzelnen Flammen oder der Mitte beider Flammen von *B* beträgt 20 cm. — *B* auf die Röhre *I* festgeschraubte Beleuchtungslinse. — *I* geschwärzte, bei *E* festgeschraubte Röhre. — *E* Gehäuse, welches ein Diaphragma mit kleiner Oeffnung trägt, auf welches eine Kappe mit einem Kryställchen von saurem chromsauren Kali passt. Dieses wird nur bei fast farblosen, nicht aber bei gelben Lösungen aufgesetzt. — *R* Röhre, welche den Hebel *K* trägt und in *P* steckt; sie enthält eine Röhre mit dem Polarisator und eine abnehmbare Linse. — *P* auf der Stange *L* befestigte Röhre. — *D* Diaphragma, dessen eine Hälfte von einer Quarzplatte bedeckt ist, auf welche das Galiläische Fernrohr *OH* gerichtet ist. — *K* an der Polarisatorröhre *R* befestigter und durch *J* und *X* beweglicher Hebel. — *X* Stange mit dem Arm *J* und dem Hebel *U*. — *U* Hebel an der Stange *X*, welcher durch Vermittelung von *J* und *K* den Polarisator dreht, um mehr oder weniger Licht zu geben. Ist die Flüssigkeit wenig gefärbt, so wird der Hebel bis zum Aufhalter gedreht; ist sie gefärbt, so wird er wieder mehr oder weniger gesenkt, wodurch der Nullpunkt nicht beeinflusst wird. — *L* Vförmige Stange aus Bronce, genau gehobelt und gerichtet. — *C* Scheibe mit zwei Kreistheilungen; die eine entspricht dem Nonius auf der linken Seite und enthält Zuckerprocente, die andere hat 360 Kreisgrade und kann durch die Vivien'sche Eintheilung ersetzt werden (s. u.). — *M* Spiegel, welcher das Licht des Brenners auf die Scala reflectirt, wodurch die Anwendung einer besonderen Flamme umgangen wird. — *H* Ocularrohr, welches in demjenigen steckt, welches die Alidade trägt und eine Winkelbewegung hat. — *F* Regulirknopf zur Herstellung der Farbengleichheit, wenn die Nullpunkte der Scalen auf einander stehen. Derselbe drückt auf die Röhre *H*, und eine versteckte starke Feder drückt dagegen. — *Z* Stellschraube, um die Röhre *H* in derjenigen mit der Alhidade festzustellen, wenn der Nullpunkt sorgfältig bestimmt ist. Sie ist nicht unentbehrlich und nicht bei allen Instrumenten vorhanden. — *O* Kappe des Oculars, beweglich in *H* zur Einstellung. — *N* Lupe zum Ablesen der Scala. — *S* Stellschraube für das Instrument. —

Die Handhabung dieses Polarisationsinstrumentes ist folgende. Wenn die Krystalle gereinigt oder von dem Beschlag befreit werden sollen, der sich bei niedriger Temperatur darauf bildet, so wird *B* und *I* abgeschraubt, sodass die kleine Kappe mit dem chromsauren Kali bei *E* weggenommen werden kann. Man nimmt dann alles aus der Röhre *R* heraus, und der Stift des Hebels *K* geht zugleich aus dem Griff *J* heraus. Nun lässt sich die ebenfalls mit Stift versehene Kappe *P* abnehmen; sie enthält einen Kalkspathkrystall und eine auch leicht herauszunehmende Linse *D*. In dem Theile, welcher Ocular und Kreistheilung enthält, befindet sich der Knopf *F*, den man einigemal umdreht, sodass man die Röhre *H* mit einem Krystall und einer Linse herausnehmen kann, die leicht durch Abschrauben zu erreichen sind. Dasselbe gilt für das Fernrohr *N* und das Ocular. Im Allgemeinen bedient man sich zur Reinigung einer feinen nicht fasernden Leinwand; es ist besonders darauf zu achten, dass die beiden Doppelspathe nicht geritzt werden. Die ganze Einrichtung gestattet beträchtliche Entfernung der Brenner, ohne Einbusse an Licht.

Die oben erwähnte Vivien'sche Scalentheilung wird wohl früher oder später allgemein angenommen werden, und zwar aus folgenden Gründen:

Man hat erkannt, dass statt des früheren Normalgewichtes 16,47 oder 16,35 man nur 16,197 anzunehmen habe (Vf. hat 16,20 genommen), um durch Auflösen zu 100 ccm eine Lösung zu erhalten, welche auf das polarisirte Licht gleiche Wirkung übt, wie eine Quarzplatte von 1 mm Dicke. Die Kreistheilung ist nun eine solche, dass der Punkt 100 eben dieser Quarzplatte entspricht. Für feste Zucker gibt also bei Anwendung der bezeichneten Lösung die Ablesung an der Scala unmittelbar Zuckerprocente. Anders bei Flüssigkeiten. Meist nimmt man 100 ccm derselben, fügt 1, 2, 5 oder 10 ccm Bleiessig zu, füllt zu 110 ccm auf und beobachtet in einer Röhre von 220 mm. Hat man dann z. B. 850° abgelesen, so findet man den Zuckergehalt der Lösung durch die Proportion 1000 : 16,20 = 850 : x u. s. w. Um diese Rechnung zu vermeiden, bedient man sich einer Tafel, welche unmittelbar die gesuchten Procente liefert. Die Vivien'sche Gradeintheilung ist

dagegen folgende: Statt den Ablenkungswinkel eines Millimeters Quarz in 100 oder 1000 Theile zu theilen, theilt man ihn in 162 Theile, oder mit Hülfe des Nonius in 1620. Für Zuckerbestimmungen wägt man also 10 g statt 16,20 ab und löst zu 100 ccm, worauf die abgelesenen Grade unmittelbar Zuckerprocente ergeben; bei Flüssigkeiten jeder Art liest man ebenfalls direct Procente ab; beobachtet man z. B. 162, so ergibt sich 16,2. Bis zur allgemeinen Annahme der Zahl 16,20 schlägt Vf. vor, beide Eintheilungen an der Scala anzubringen; später, wenn man sich gewöhnt haben wird, 10 g Zucker anzuwenden, benutzt man die Vivien'sche Theilung für gewöhnliche Flüssigkeiten und eine andere für Flüssigkeiten + $^1/_{10}$ Bleiessig, um so die Röhre von 22 cm und alle Rechnungen zu vermeiden.

Die Verbesserungen am Gasbrenner sind in Fig. 3 dargestellt. Man kann einen solchen mit hohem und mit niedrigem Druck anwenden. Ersterer ist immer vorzuziehen, besonders wenn man sich zweier Flammen hintereinander bedienen will, um grosse Lichtstärke zu erzielen, wodurch es möglich wird, sehr gefärbte Flüssigkeiten direct und ohne die immerhin bedenkliche Anwendung von Knochenkohle zu untersuchen. Vf. empfiehlt auch dabei noch die Anwendung eines Spiegels zur Reflexion der Strahlen in das Innere des Instrumentes. Brenner mit hohem Druck nennt man solche, welche mit Gas von 25 mm und darüber brennen können, mit niederem Druck dagegen solche, welche nur mit Gas von weniger als 25 mm Druck zu benutzen sind.

Klärung der Flüssigkeiten. Bei Röhren von 500 mm Länge ist es nicht immer leicht, vollkommen klare Lösungen zu erhalten; so z. B. hat Verf. beobachtet, dass die Absüssäfte der Filter trotz wiederholter Filtration durch alle Arten Papier, Knochenkohle u. s. w. niemals klar wurden. Man wendet dann mit bestem Erfolg gefällte trockene Kieselsäure an, wovon man 1—2 g auf 100 oder 200 ccm der zu klärenden Lösung zusetzt; nach dem Umschütteln und Filtriren erhält man eine vollkommen klare Lösung.

Das neue zu diesem Instrument gehörende *Aeolipyl,* welches ein ebenso intensives gelbes Licht giebt wie ein Gasbrenner, ist in Figur 4 dargestellt. Es bedeuten: *L* Lampe zum Erhitzen des Kessels *H*; es wird darin Holzgeist oder Weingeist gebrannt. — *A* gerändelter Knopf, der den Docht enthält und fest auf die Lampe *L* aufgeschraubt wird. — *D* frei auf *A* aufgeschraubter gerändelter Knopf, der beim Gebrauche um 2 oder 3 Umdrehungen gelöst wird und zur Regulirung der Flamme dient; der Docht soll denselben um nicht mehr als 4—5 mm überragen. — *N* festes Gehäuse für die Lampe *L* und den Kessel *H*. — *H* kupferner Kessel für Weingeist oder Holzgeit; er passt in das Gehäuse mit etwas Reibung. — *TT* Gabelröhre, welche bei *I* festgeschraubt ist und die beiden Schornsteine *CC* trägt. Diese enthalten die Platinlöffel *GG* und stecken mit ihrem Untertheil mit etwas Reibung in dem Gabelrohr *TT*, welches man seitlich drehen kann, im Falle man etwa 2 Aeolipyle zur Anwendung brächte. Die Löffel *GG* sind an Knöpfchen befestigt und leicht umzuwechseln. — *V* Stellschraube zum Oeffnen oder Verschliessen der Luftöffnungen. — Das Ventil ist in Fig. 4 in vergrössertem Massstabe dargestellt; es ist mit *S* bezeichnet und sitzt in der gerändelten Kappe *E* in dem Conus *F*. — *P* bleierner Dichtungsring. — *J* Stange des Ventils *S*. — *R* Verschlussfeder.

Die Entfernung der Linse *B* von der Mitte der Flamme beträgt 20 cm.

Zum Gebrauche des Aeolipyls wird *A* aufgeschraubt, der Docht *M* herausgenommen und die Lampe zu $^2/_3$ mit Weingeist oder Holzgeist gefüllt, der Docht wieder eingesetzt, 4—5 mm lang hervorstehen gelassen und *A* festgeschraubt; man hat zu sorgen, dass das Luftloch im oberen Theile der Lampe sich nicht verstopft. Von dem Kesselchen wird der Knopf *E* abgeschraubt, um das Ventil zu prüfen, was man erkennt, indem man auf die Stange *J* drückt, wobei man leicht bemerkt, ob das Ventil nicht festsitzt, und ob die Feder *R* wirksam ist; die Stange *J* muss genau centrisch in ihrer Oeffnung stehen oder in diese Stellung gebracht werden. Man füllt nun die dem Apparate beigegebene Schale bis auf 5 mm vom Rande, giesst den Weingeist mittels des Trichters in das Kesselchen und schraubt dann *E* fest auf. Man schraubt dann *T* ab und findet im Innern von *I* einen kleinen Kegel mit einem feinen Loche. Mittels einer dem Apparate beigegebenen oder sonst einer feinen Nadel überzeugt man sich, ob diese Oeffnung nicht verstopft ist; die Nadel muss sich 4—5 mm weit hineinstecken lassen. Diese Vorbereitungen sind ebenso leicht und einfach wie unumgänglich. Alsdann werden die Schornsteine *CC* abgenommen, um nachzusehen, ob die Löffel *GG* richtig stehen, wie in der Figur dargestellt. Auch während des Ganges kann man die Löffel leicht so einstellen, dass sie die schmale intensive Flamme geben; beide Flammen müssen genau in einer Richtung mit der Mittellinie des Instrumentes stehen. Das Kochsalz muss aber öfter als bei den Gasbrennern erneuert werden.

Ist alles zusammengesetzt, so schliesst man *V*, zündet *L* an und wartet 2—3 Minuten, worauf etwas Dampf mit leichtem Geräusch durch *TT* austritt, den man anzündet; man dreht dann *V*, um die Oeffnungen frei zu machen. Ist es noch zu früh, so brennt die Flamme in den Röhren *TT*; dann schliesst man wieder *V*, worauf die Flamme wieder oben erscheint und ausgeblasen werden kann. Nach einiger Zeit steckt man sie wieder an und öffnet *V* wieder. Ist der Druck hinreichend, so brennen die Flammen über *TT* mit einem kleinen violetten Kegel, der anfangs niedrig und flackernd ist, bald aber gleich dem eines Gasbrenners wird und eine stetige, intensive, gelbe Flamme liefert. Man hört ein regelmässiges und rasches Knistern, woran man den guten Gang des Apparates erkennt. Die in das Kesselchen gefüllte Menge Holz- oder Weingeist hält 25—30 Minuten aus. In der Lampe wird er nicht so rasch verbraucht. Kurz vorher vermindert sich das Geräusch.

die Flammenkegel verlieren sich, und das Licht lässt nach. Dann wird die Lampe gelöscht, die Schraube *V* geschlossen, die Flamme oben ausgeblasen und Kesselchen und Lampe gespeist. Man muss jedesmal den etwaigen Inhalt von *H* erst ausgiessen, um nicht zuviel hineinzufüllen.

Man kann während des Ganges durch Regulirung von *D* die Flamme von *L* verstärken oder vermindern und dadurch die Dampfentwickelung in *H* regeln; es ist dann nicht nothwendig, den Stand des Dochtes zu verändern. Es ist nicht anzurathen, *L* zu Anfang der Erhitzung zu verstärken, da leicht Flüssigkeit durch *I* austreten und sich entzünden könnte. Ueberhaupt sollte man nicht vergessen, dass man es mit leicht brennbaren Flüssigkeiten zu thun hat, und daher den brennenden Apparat namentlich zu Anfang nicht verlassen. Bemerkt man etwas Unregelmässiges, so ist zuerst die Lampe *L* zu entfernen und zu löschen, dann *V* zu schliessen und *T* auszublasen. Ausserdem arbeitet der Apparat regelmässig und wird von Luftzug nicht beeinflusst. Die beiden Flammen verstärken einander, sind stetig, und selbst ihr Geräusch dient zur Erkennung, ob alles in Ordnung ist.

Bisher gab es kein in allen diesen Beziehungen zuverlässiges Aeolipyl; das hier beschriebene macht das Gas in der That entbehrlich und ist demselben bei einem Gasdruck von unter 25 mm sogar vorzuziehen.

Von dem Fusse der Lampe ist ein Stück seitlich abgeschnitten, um in besonderen Fällen und zur Erzielung eines noch stärkeren Lichtes zwei Aeolipyle hintereinander stellen zu können; die 4 Flammen stehen dann in einer geraden Linie, in der Verlängerung der Mittellinie des Instrumentes. (Jour. des fabr. de sucre **20**, Nr. 49; Z. d. Ver. f. Rüb.-Z.-I. **17**, 53—58. Jan.)

Druckregulator für Leuchtgas, von T. Schorer in Lübeck, mitgetheilt von C. Gaenge. (Fig. 6. Taf. III.) Der Apparat ist eine Verbesserung des an Gasanstalten verwendeten Regulators nach Clegg, welcher das Leuchtgas durch eine nach Art der grossen Gasreservoirs auf Wasser schwimmende Glocke mit ähnlichem Zu- und Abflusse des Gases durch vertical aufsteigende Röhren passiren lässt. Diese Regulatoren sind in die Gasleitung vor der constanten Ausströmungsöffnung im Brenner eingeschaltete Erweiterungen von veränderlichem Rauminhalte. Es handelt sich darum, aus dem Brenner stets gleiche Volumina ausströmen zu lassen, was nur unter gleich bleibendem Drucke möglich ist. Der schwimmenden Glocke darf nicht mehr Gas zugeführt werden, als beim Verbrauche abfliesst. Es wird dies erreicht, indem bei vermehrtem Drucke in der Leitung die Zuströmungsöffnung zum Reservoir sich verkleinert, bei vermindertem Drucke sich erweitert. Dieses bewirkt ein von der Mitte der Glocke in einen kreisrunden Ausschnitt des Zuströmungsrohres mit der Basis nach unten herabhängender Conus, eine ringförmige Oeffnung frei lassend, welche beim Steigen der Glocke und des Conus sich verengt, beim Sinken erweitert. Die Differenz dieser Oeffnung muss grösser sein als die des vorkommenden Gasdruckes in der Leitung, damit die Glocke mit möglichst geringer Bewegung mittels Steigens bei zunehmendem und Sinkens bei abnehmendem Drucke die Ausgleichung bewirken kann. Bei fest gegebenen Verhältnissen ist dies nur für e i n e bestimmte Brenneröffnung, e i n e Flammengrösse, möglich. Bei einer grösseren Brenneröffnung wird eine Abnahme, bei einer kleineren eine Ueberschreitung des normalen Druckes selbst bei grösseren Bewegungen der Glocke nicht vermieden werden können. Grosse Bewegungen sind aber unzulässig. Denn das Gewicht des verdrängten Wassers ist gleich dem Gesammtgewichte der Glocke und des in ihr enthaltenen Gases. Mit Zunahme des letzteren nimmt nicht allein dieses Gewicht, sondern namentlich der Antheil des Gases an der Verdrängung des Wassers zu. Mit dem Steigen der Glocke vergrössert sich daher die Differenz des Wasserstandes innerhalb und ausserhalb derselben, also auch der reciproke Gasdruck. Diese Differenz wird um so grösser, je kleiner der Apparat ist, weil die Wanddicke und das Gewicht der Glocke nicht im Verhältnisse der Grösse derselben abnehmen, eine kleinere Glocke sich mit grösserem Volumen an der Wasserverdrängung und gegenüber der eingeschlossenen Gasmenge mit grösserem Gewichtsantheile an dem Drucke betheiligt, Aenderungen in der Stellung also auch grössere Druckdifferenzen bewirken müssen.

Schorer hat nun an seinem Apparate diesen Fehler dadurch eliminirt, dass er die Glocke an das eine Ende eines zweiarmigen Hebels hängte und dieselbe mit Gas gefüllt bis zur horizontalen Einstellung des Hebels durch ein passendes Gewicht im richtigen Aufhängepunkte des andern Hebelarmes ins Gleichgewicht setzte, während der Gasdruck in der Glocke etwas weniger betrug als der geringste am Tage vorkommende Druck in der Gasleitung. Ein tieferes Sinken der Glocke war dadurch unmöglich gemacht. Ein Heben derselben durch gesteigerten Druck war jetzt durch die richtige Einstellung des Conus zu erreichen. Nachdem der Gasflamme durch Stellung des Hahnes die gewünschte Grösse gegeben war, wurde die Zuströmungsöffnung in der Glocke so weit verengt, als diesem Consum entsprach, bis an den Punkt, wo die Glocke durch Mehrausgabe zu sinken begann. Ein Steigen, welches die Oeffnung noch mehr verengen würde, schloss sich dadurch von selbst aus. Diese Einstellung ist durch Aufhängen des Conus durch einen feinen Metalldraht ermöglicht, welcher so eng durch einen den Glockenhals schliessenden Kork gezogen ist, dass er sich verschieben lässt und in jeder Lage stehen bleibt. So hergerichtet, macht die Glocke kaum merkliche Bewegungen bei Druckschwankungen in der Leitung, die Druckdifferenzen in der Glocke überschreiten nicht die Höhe von 1 mm Wasserdruck. (Arch. Pharm. [3.] **16.** 205—8. Mitte März. Jena.)

Rundschau auf dem Gebiete der Brauerei; von Victor Griessmayer. 1. *Bestimmung und Bedeutung der Kohlensäure im Bier*; von Th. Langer und W. Schultze. (Fig. 7 und 8, Taf. III.) Um Bier ohne Kohlensäureverlust abziehen zu können, bohren die Vff. in der Mitte des Fassbodens mittels einer messingenen Pipe ein, deren Hahn geschlossen ist, und verbinden eine verjüngte Glasröhre mittels kleinen Kautschukschlauches mit der Pipe. Zum Auffangen des Bieres nehmen sie einen Kolben *A*, der durch doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen ist (Fig. 7). Durch die eine Durchbohrung geht eine senkrechte, unten aufgebogene Glasröhre bis nahe an den Boden; über den aus dem Stopfen herausragenden Theil derselben ist ein Kautschukschlauch *a* gezogen, der zur Verbindung mit dem Hahne bestimmt ist. Durch die andere Bohrung des Propfens geht eine kurz unter demselben endigende rechtwinkelig gebogene Glasröhre, über welche ebenfalls ein Kautschukschlauch *b* gezogen ist, zur späteren Verbindung mit einem Kühlrohre; der Schlauch *b* wird zunächst mittels Schraubenquetschhahn verschlossen. Dann verbindet man den Schlauch *a* mit einer Luftpumpe und evacuirt nun so viel, dass später etwa 300 g Bier mit einströmen können, (wozu 4 Kolbenzüge genügen). Nun schliesst ein Gehilfe den Schlauch *a* mit einem Quetscher und die Verbindung mit der Pumpe wird gelöst. Der Kolben wird hierauf tarirt, dann mit dem Glasende des Messinghahnes durch den Kautschukschlauch *a* verbunden, der Hahn zuerst und dann der Quetscher geöffnet. Nachdem etwa 300 g Bier eingeströmt sind, wird der Quetscher und dann der Hahn geschlossen. Nun lässt man den gefüllten Kolben so lange stehen, bis er nicht mehr schwitzt, trocknet das Ende des Schlauches *a* aufwärts vom Quetscher gut mit Filtrirpapier aus und wiegt den Kolben wieder. So findet man das Gewicht des Bieres. Kautschukpfropfen wie Schläuche müssen des Druckes wegen mit Draht am Kolben, bezieh. an den Glasröhren befestigt werden.

Der gefüllte Kolben wird dann mit dem Kohlensäurebestimmungsapparate verbunden. Derselbe besteht der Reihenfolge nach aus einem umgekehrten Liebig'schen Kühler *B* (Fig. 8), dem Chlorcalciumrohr *C*, einem Kugelapparat *D* mit conc. Schwefelsäure, einem Kugelapparat *E* mit Kalilauge, einem Röhrchen *F* mit kleinen Kalistücken, einem Schutzrohr *G*, welches zur Hälfte mit Chlorkalium und zur Hälfte mit Natronkalk gefüllt ist, endlich dem darüber gezogenen Kautschukrohr *g*, das zur Verbindung mit einem Aspirator bestimmt ist. Die Anordnung des Apparates ist derart, dass die Theile *C* bis *H* an einem Stativ befestigt unter dem Kühlrohr stehen, durch eine zweimal rechtwinkelig gebogene Gasröhre damit verbunden. Diese Stellung hat den Zweck, das Durchziehen der Kohlensäureblasen durch den Kaliapparat mit dem Quetscher in der Hand bequem verfolgen zu können.

Um ein zu rasches Einströmen der Kohlensäure zu vermeiden, wird über den Schlauch *b* ein zweiter Quetscher b_1 gezogen und nun der Schlauch *b* mit dem Kühler verbunden. Dann prüft man den Apparat auf seine Dichtigkeit, indem man ihn mit einem Aspirator verbindet, aus welchem nur ein paar Cubikcentimeter Wasser entweichen dürfen. Man schliesst nun den zweiten Quetscher b_1 und öffnet den ersten. Ist der zusammengeklebte Schlauch aus einander gedrückt, so öffnet man nun, das Auge auf den Kaliapparat gerichtet, ganz langsam den zweiten Quetscher b_1 und lässt so den Kohlensäureüberdruck allmälig in den Kühler ausströmen. Hierauf zündet man die Gaslampe unter dem Kolben an und bringt das Bier zum Sieden. Streichen keine Gasblasen mehr durch den Kaliapparat, so beginnt man mit dem Ansaugen Kohlensäure freier Luft, indem man den Schlauch *a* mit dem Natronkalkthurm *T* und den Schlauch *g* mit einem Aspirator verbindet. Während des Ansaugens lässt man das Bier mässig fortsieden. Sind 1,25 l Luft angezogen, so wird der Hahn am Aspirator geschlossen, die Gaslampe abgedreht und der Quetscher *a* allmälig ganz geöffnet. Kaliapparat und Kaliröhre werden ausgeschaltet und gewogen. Ihre Gewichtszunahme gibt die im Biere gewesene Kohlensäuremenge an. Die Dauer des Versuches beträgt $2^1/_2$ Stunden.

Der mit Schwefelsäure beschickte Apparat hat den Zweck, den Alkohol (und fügen wir hinzu das Glycerin und die flüchtigen Säuren — Essigsäure und Homologe) abzufangen, welche sonst das Gewicht des Kaliapparates vergrössern.

Auf Grund ihrer Methode versuchten nun die Vff., den Einfluss der Temperatur und des Druckes auf das Spunden, bezieh. auf den Kohlensäuregehalt der Biere überhaupt zu bestimmen. Zu diesem Zwecke untersuchten sie verschiedene Fässer desselben Lagerkellers, in welchem lauter Biere aus 10 p. c. Würzen, aber bei verschiedenen Temperaturen von 0,4 bis 4,7 ^{0} lagerten. Der Luftdruck war während der Probenahme 751 mm bei 3 ^{0}. Der Kohlensäuregehalt betrug bei:

0,4 ^{0} = 0,332 p. c.	4,0 ^{0} = 0,297 p. c.
1,6 ^{0} = 0,320 „	4,7 ^{0} = 0,285 „
2,8 ^{0} = 0,311 „	

Für dieses Bier gilt also die Regel: Wenn innerhalb 0 und 5 ^{0} die Temperatur des nachgährenden Bieres um 1 ^{0} sinkt oder steigt, so vermehrt oder vermindert sich der Kohlensäuregehalt desselben um rund 0,01 p. c. vom Biergewichte.

Um den Einfluss des Spundens festzustellen, wurden von Bier, das an der Reihe war, gespundet zu werden, 2 Parallelproben zur Kohlensäurebestimmung entnommen, dann das Fass mit einem Spunde zugeschlagen, welcher der Länge nach durchbohrt und mit offenem Quecksilbermanometer versehen war (vgl. Fig. 10). Gleichzeitig wurde der im Lagerkeller herrschende Luftdruck notirt. Nach 4 bis 5 Tagen hatte das Bier die nöthige Schaumkraft erlangt. Der Manometer- und

Fig. 7.

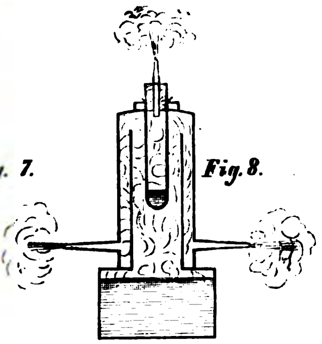


Fig. 8.

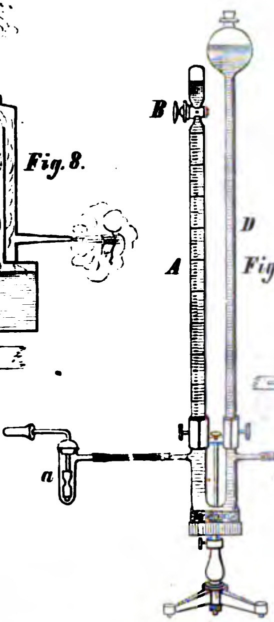


Fig. 9.

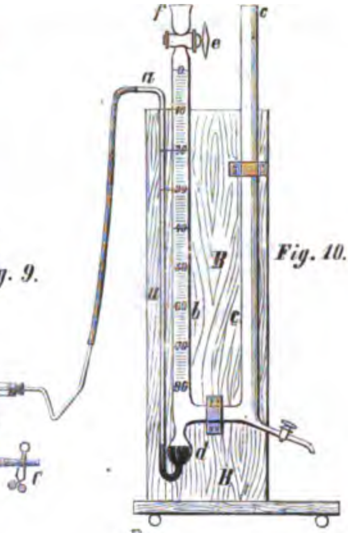


Fig. 10.

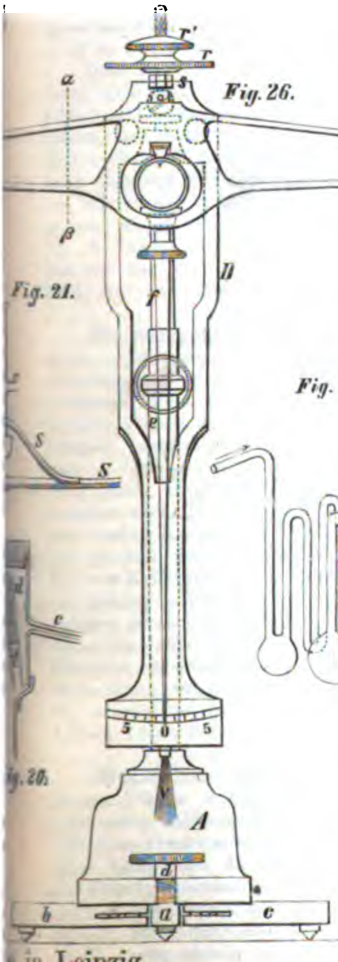


Fig. 26.

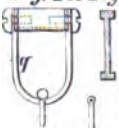


Fig. 28. Fig. 29.

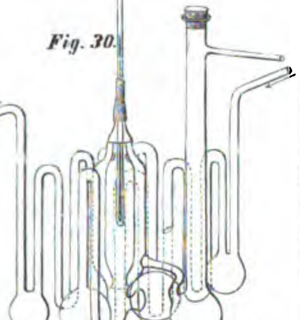


Fig. 30.

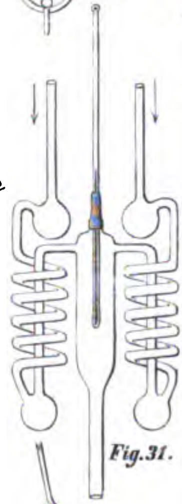
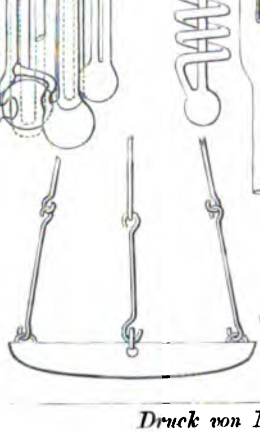


Fig. 31.



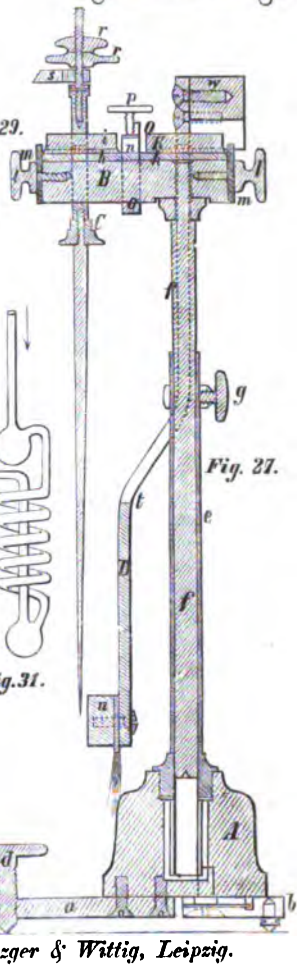


Fig. 27.

in Leipzig.

Druck von Metzger & Wittig, Leipzig.

Barometerstand wurde genommen, der Kohlensäuregehalt wieder bestimmt und nun, wie folgt, gerechnet:

A) Beim Zuspunden . .	Bier-Temperatur . .	2,2°
	„ Sacch. Anzeige .	4,5 p. c. B (p = 10)
	„ Alter	30 Tage
	„ Kohlensäuregeh.	0,315 p. c.
	Barometerstand . .	744 mm bei 3° = 743,6 mm bei 0°.
B) Am Ende des Spundens	Spundungsdauer . .	5 Tage
	Bier-Temperatur . .	2,2°
	„ Kohlensäure . .	0,366 p. c.
	Manometerstand . .	156 mm bei 3° = 155,9 mm bei 0°
	Barometerstand . .	748 mm „ „ = 747,6 mm „ „

Hieraus ergiebt sich:

a) Der Kohlensäuregehalt des Bieres ist durch das Spunden von 0,315 auf 0,366, also um 0,051 p. c., oder im Verhältniss von 100 : 116,2 gewachsen.

b) Die Spannkraft im Lagerfasse am Ende des Spundens beträgt 155,9 + (747,6—743,6) = 159,9 mm Quecksilbersäule bei 0°.

c) Da zur Erhöhung des Kohlensäuregehaltes um 0,051 p. c. 159,9 mm Ueberdruck erforderlich waren, so ist zur Erhöhung des Kohlensäuregehaltes um 0,01 p. c. ein Druck von (159,9 : 5,1 =) 31 mm Quecksilbersäule bei 0° nöthig.

Aus drei solchen Versuchen ergab sich ein mittlerer Zuwachs an Kohlensäure durch Spunden um 0,046 g Kohlensäure. Nach dem Volumen ausgedrückt, sind 100 g Bier etwa 98 ccm und 46 mg oder (46 : 1,9712 =) 23,3 ccm Kohlensäure bei 0° und 760 mm. Folglich nahmen 100 ccm Bier durch das Spunden weitere 23,8 ccm Kohlensäure, d. h. beinahe $^1/_4$ des Biervolumens auf, oder die 36 hl im Fasse beinahe 9 hl Kohlensäure.

Dass der Geschmack des Bieres und folglich seine Verkäuflichkeit vom Kohlensäuregehalte abhängt, geht noch aus folgender Betrachtung hervor. Der höchste Kohlensäuregehalt, welcher in der kritischen Brauerei dem Biere bei grösster Abkühlung und mässigem Spunden beigebracht werden konnte, war 0,390 p. c. Solches Bier gilt bei Wirth und Publicum als vorzüglich. Bier von 0,32 p. c. fand weder Lob noch Tadel, es galt in Bezug auf Schäumung und Schneidigkeit als mittelmässig. Sank aber der Kohlensäuregehalt unter 0,32 p. c., so begannen die Anstände und Klagen von Seite der Wirthe sofort; man mochte und wollte dann das Bier nicht mehr. (Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen. Polyt. Journ. **235.** 137—39. Mitte Januar.)

2. *Theorie und Praxis der englischen Saccharimetrie* von J. Steiner. — 3. Ueber die *Abhängigkeit der Extract- und Maltose-Ausbeute aus Malz beim Maischen* von W. Schultze. (Polyt. Journ. **235.** 311—16. Mitte Februar.)

Malzerzeugungsapparat, von E. Hruby. Fig. 9, 10 u. 11, Taf. III. Derselbe besteht aus einem cylindrischen oder prismatischen, durch Zwischenwände in Fächer getheilten Behälter *A* aus gelochtem oder geschlitztem, stark verzinntem Blech. Der mit 1 hl Gerste gefüllte Behälter wiegt höchstens 100 k und kann leicht von zwei Männern gehandhabt werden. Die Behälter werden nun je nach Bedarf an einem Rade oder in Lagern auf einem Gestelle durch eine Kette derart verkuppelt, dass sich ein jeder um seine eigene Axse drehen und mit den anderen zusammen auf und ab bewegen kann. Beim Weichen werden die mit gereinigter Gerste gefüllten Behälter in den Weichstock *C* gebracht, in welchem an zwei oder mehreren Axsen 6- oder 8-eckige Scheiben *B* befestigt sind, in denen die Behälter *A* so eingehängt werden; dass sie sich auch um ihre eigene Axe drehen können. Durch einfaches Umdrehen wird die Gerste gehörig durchgemischt, gelüftet und genässt. Ist sie genügend geweicht, so werden die Behälter von den Scheiben abgenommen und auf den Keimapparat Fig. 13 übertragen; hier werden die Behälter *A* wieder auf und ab und mittels der Schnur *e* um ihre eigene Axse bewegt. Unter dem Keimapparat befindet sich ein Gefäss, welches je nach Bedarf mit kaltem oder gewärmtem Wasser gefüllt werden kann. Ist es nun erforderlich, dass das Grünmalz angefeuchtet, erwärmt oder aber abgekühlt wird, so werden die Behälter auf einen Augenblick eingetaucht, worauf das Wasser wieder abgelassen wird. Ein einziger Mann kann auf diese Weise leicht 100 hl Malz wenden und lüften, bis es schliesslich lufttrocken ist, worauf es in der durch Fig. 11 veranschaulichten Weise gedarrt wird. (D. P. 9866. v. 3. Oct. 1879. Polyt. Journ. **236.** 299—300. Mitte Mai.)

Neue Braupfanne von G. W. Wundram. Fig. 12, Taf. III. Vf. verwendet eine gusseiserne Pfanne *A* Fig. 14 mit Dampfmantel, in deren Boden sich das durch den Schieber *b* verschliessbare Abflussrohr *a* befindet, während der gekrümmte Hals *B* nach dem Wassersammler *C* und dem Condensator führt. Von hier aus leitet das Rohr *c* Luft und Condensationswasser nach einer Luftpumpe, das Rohr *d* das in *C* angesammelte Wasser nach *A*. Ferner befindet sich an *A* das Flüssigkeitsstandrohr *E*, dessen Einmündungen in *A* durch zwei Siebplatten des durch den Handhebel *l* bewegbaren Schiebers ee_1 bedeckt sind. Die Heizung geschieht durch Dampf vom Rohre F aus, und zwar die des Mantels durch Zweigrohr *k*, die der Heizschlangen *G* in der Pfanne *A* durch Zweigrohre *g*. Das Condensationswasser wird durch das Rohr *N* abgelassen.

Nachdem durch die Luftpumpe eine Leere in der Pfanne hergestellt ist, wird durch die Oeffnung *o* im Boden Malzextract in die Pfanne *A* und durch das Rohr *F* Dampf in den Mantelraum und die Heizschlangen gelassen. Die Luftverdünnung wird so geregelt, dass die Flüssigkeit bei 55 bis 70 ° kocht. Nun wird eine vorher in den durch die Klappe *M* luftdicht verschlossenen Trichter *L* gebrachte Ladung Hopfen dadurch in die Pfanne *A* befördert, dass der Hahn *n* und der Schieber *s* geöffnet und nach dem Einsaugen des Hopfens wieder geschlossen werden. Ist die Würze fertig gekocht, so wird sie durch das Rohr *a* abgelassen. (D. P. 8615. v. 10. Aug. 1879. Polyt. Journ. **236**. 300. Mitte Mai.)

Neuerungen an galvanischen Elementen von W. Sparkes Wilson. (Fig. 13, Taf. III.) Die Zink- und Kohleelemente sind auf ihren Oberflächen mit einem isolirenden Material (Paraffin) soweit überzogen, dass nur die Kanten *J* der chemischen Einwirkung der Flüssigkeiten ausgesetzt sind. In dem Gefäss *A* steht ein Cylinder *C* aus isolirendem Material, der das Zinkelement *H* trägt, und in diesem eine poröse Zelle *D*, die einen glockenförmigen Deckel *E* hat, an welchem das Kohleelement *F* befestigt ist. Die Zelle *D* ist mit einer Mischung von 1 Maasstheil Schwefelsäure und 1 Maasstheil gesättigter Natronsalpeterlösung gefüllt. Der Raum zwischen *D* und *C* wird mit einer Mischung von Braunstein, Natronsalpeter und Sand ausgefüllt, während zwischen *C* und *A* Kreidestücke gebracht werden und mit Natriumsulfat gesättigtes Wasser gegossen wird. *G G* sind die Klemmschrauben für die Leitungsdrähte. (D. P. 8624, v. 20. Aug. 1878.)

Ueber Apparate zur Erzeugung von Leuchtgas auf kaltem Wege von A. M. Balling. Vf. beschreibt verschiedene ältere und neuere Apparate, in denen Leuchtgas durch *Carburirung von Luft* erzeugt werden kann. In den beiden folgenden wird dazu *Gasolin* benutzt.

Der Apparat von Kappus und Schimek besteht aus einem Glockengasometer und dem Carburirungsgefäss. *A* (Fig. 14, Taf. III.) ist ein Cylinder von etwa 1 m Höhe und 60 cm Durchmesser. aus Eisenblech gefertigt, in dessen Mitte vom Boden aus das oben offene Blechrohr *a* steht, das am Boden mit den beiden offenen Horizontalröhren *b* und *b'* und den damit verbundenen, ebenfalls oben und unten offenen, verticalen und ausserhalb des Cylinders befindlichen Blechröhren *c* und *c'* ein zusammenhängendes Stück bildet. *B* ist die, die zu carburirende Luft einschliessende Glocke, welche oben mit einem durch eine Spiralfeder gehaltenen Ventil *d* versehen ist. Das Rohr *b* am Boden ist durch den Hahn *e*, die Röhren *c* und *c'* sind durch die Hähne *f* und *f'* verschliessbar, der untere Hahn dient nach Oeffnen desselben zum Ansaugen der atmosphärischen Luft, die oberen ebenso zur Abführung derselben. Die Carburirung der Luft geschieht in dem Glasgefäss *C*, dessen Hals und Tubulus durch Gummipfropfen verschlossen sind; durch den Pfropfen *g* ist ein messingenes Rohr gesteckt, über welches der zu den Brennern *D* führende Kautschukschlauch *h* geschoben wird. Durch den Pfropfen *i* geht ein einmal rechtwinklig abgebogenes Messingrohr *k*, an dessen unteres Ende eine aus Messingblech gefertigte, kreisrunde Kapsel *l* angesetzt ist, deren Umfangswand eine Anzahl kleine Bohrungen enthält, aus welchen die Luft in eben so viel feinen Strahlen in den unteren mit Gasolin gefüllten Theil der Gasentbindungsflasche *C* austritt, und bei dem Durchstreichen durch die Flüssigkeit sich mit den flüchtigen und brennbaren Kohlenwasserstoffen sättigt. Durch den Pfropfen *i* geht auch noch das mit dem Hahne *m* verschliessbare, zum Einfüllen des Gasolins dienende Trichterrohr von Glas *n*. *o* sind die Verbindungshähne. Will man diesen Apparat in Thätigkeit setzen, so hebt man zunächst die Glocke *B* aus dem Cylinder, sperrt sodann alle Hähne und füllt den Cylinder mit so viel Wasser, dass das Rohr *a* wenigstens 10 cm hoch über den Wasserspiegel hervorragt; hierauf setzt man die Glocke *B* ein und verbindet den Rohransatz bei *f* mit der Gasentwicklungsflasche *C* mittels eines Kautschukschlauches. Die Entfernung von *A* und *C* kann 8 bis 15 m betragen. Oeffnet man nun den Hahn *f* und einen oder mehrere Hähne an der Gasleitung und den Brennern, so beginnt die Glocke sofort niederzusinken, die ausgepresste Luft strömt durch *C* und das Gas kann an den Brennern angezündet werden; nach Bedarf kann die Glocke beschwert und so ein rascheres Zuströmen von Gas bewirkt werden. Ist die Glocke auf den Boden von *A* herabgesunken, so muss der Hahn *f* geschlossen, der Hahn *e* dagegen geöffnet werden; die Glocke wird nun an dem oben befindlichen Bügel *p* gefasst und so weit heraufgezogen, dass der untere Theil derselben vom Wasser abgeschlossen bleibt, und um dies leichter zu bewerkstelligen, drückt man mit der anderen Hand das Ventil *d* etwas nieder und lässt dasselbe sich wieder schliessen, sobald die Glocke aufgezogen ist. Man sperrt nun wieder *e*, öffnet *f* und zündet die Brenner wieder an. Das Rohr *c'* dient zur eventuellen Ableitung eines zweiten zu carburirenden Luftstromes in anderer Richtung, wozu man aber auch einer zweiten Gasentwicklungsflasche *C* bedarf.

Ein versuchsweise aufgestellter Apparat von oben angegebenen Dimensionen bewährte sich bei Abdampfungen, bei dem Kochen der Flüssigkeiten und bei Löthrohrversuchen recht gut; bei einmaligem Aufziehen der Glocke speiste derselbe 3 bis 4 Brenner etwa eine Stunde lang und stellte sich der Preis einer Flamme in dieser Zeit auf etwa einen Kreuzer. Der ganze Apparat mit 4 Brennern und den nöthigen Kautschukröhren sammt Verbindungshähnen ist durch Kappus und Schimek in Prag zu beziehen und kommt auf 65 Gulden zu stehen.

Der zweite Apparat von M. Kohn ist in Figur 15 und 16, Tafel IV. abgebildet. Er besteht aus dem Blechcylinder *A*, der Glasglocke *B* und dem zur Aufnahme des Petroleumäthers bestimmten Gefässe *C*; der äussere Cylinder hat zwei Handhaben *D* zur Uebertragung des ganzen Apparates, die Glocke zwei solche *E*, um dieselbe emporziehen zu können. An ihrem Umfange trägt

die Glocke drei Führungsleisten. In *C* befindet sich eine unten offene Röhre *a*, auf welcher der Trichter *b* sitzt, durch den das Gasolin (Ligroin, Benzin) eingefüllt wird; in diesem befindet sich ein Kegelventil, das durch Anziehen einer Mutter zu festerem Anschluss gebracht werden kann. Das zweite T-förmige Rohr *f* in *C* ist unten ebenfalls offen, bei *g* an eine Oeffnung von *C* angesetzt und enthält bei *h* ein gegen *g* zu sich öffnendes Klappenventil. *K* ist ein auf *C* aufgesetzter Gashahn mit Schlauchzapfen *m*; die beiden Endöffnungen dieses Hahnes sind mit Messingdrahtsieb versehen. Der Apparat wird auf folgende Weise in Thätigkeit gesetzt: Zunächst stellt man die Glocke *B* mit dem noch leeren Gefässe *C* in den Cylinder *A*, öffnet den Hahn *k* und drückt das Ventil in *b* etwas herab, worauf man *A* so weit mit Wasser füllt, bis der Spiegel desselben die eingelöthete Marke erreicht, wobei die Luft auf dem Wege *g*, *f*, *a*, *b* und durch den Hahn *K* entweicht. Nun giesst man bei niedergehaltenem Ventil in *b* etwa 1 Liter Gasolin nach *C*, schliesst den Hahn *K* und lässt auch das Kegelventil sich schliessen. Zieht man nun an den Handhaben *E* die Glocke *B* langsam empor, so wird Luft in dieselbe eingesogen, indem der äussere Luftdruck das Ventil in *b* niederdrückt, wobei die Luft auf dem Wege *d*, *a*, *h*, *g* unter die Glocke gelangt, und weil sie durch das Gasolin streichen muss, schon jetzt einen Theil der Kohlenwasserstoffe aufnimmt. Bei dem Auslassen der Handhaben *E* sinkt die Glocke etwas, und der entstehende Innendruck bewirkt sofort den Schluss beider Ventile *d* und *h*, sodass man keine Gas- oder Flüssigkeitsverluste erleidet. Hat man nun die Glocke genügend aufgezogen, so ist nur noch der Kautschukschlauch an den Schlauchzapfen *m* anzusetzen und der Hahn *k* zu öffnen, die (wenn nöthig beschwerte) Glocke sinkt nun wieder und drückt ihren Inhalt durch *g* (wodurch *h* fester anschliesst) und *f*, worin die Flüssigkeit verdrängt wird, bis die schon einmal carburirte Luft zum zweiten mal durch das Gasolin tritt (zwischen *a* und *f* aufsteigt) und hinter *h* durch den geöffneten Hahn *k* zu dem Brenner strömt. Die Luft wird also in diesem Apparate zweimal carbonisirt, nimmt also mehr der flüchtigen Verbindungen auf und gibt eine Flamme von erhöhtem Heiz- und Lichteffect.

Dieser Apparat ist kleiner als der vorige und deshalb zu Löthrohrversuchen besonders geeignet; ein einmaliges Aufziehen der Glocke nährt einen Bunsen'schen Brenner durch drei Viertelstunden. Der Apparat kostet bei W. Kreidl in Prag 25 fl. und soll ein äusserst ruhiges Brennen der Flamme gestatten, und der Consum an Petroleumäther soll ein sehr geringer sein. (Oest. Z. **28**, *120*—23. 6. März. Pribram.)

Ein neues Colorimeter von H. C. Wolff. Für colorimetrische Bestimmungen des Ammoniaks und der Salpetrigsäure im Trinkwasser, der Werthbestimmung der Farbstoffe u. dgl. empfiehlt Vf. folgende in Fig. 15, Taf. III. abgebildete wesentliche Verbesserung des Colorimeters von Duboscq. Auf einem geeigneten Stativ befinden sich die beiden 100 cc fassenden getheilten Cylinder *A* und *B* mit seitlichen Ausflusshähnen *a* und *b* und Fuss mit Messingfassung, unten geschlossen durch Glasplatten. Ueber dem Fresnel'schen Prismenpaar befindet sich bei *c*, ähnlich wie beim Vierordt'schen Ocular, eine Blende, welche nur schmale Streifen der beiden zu vergleichenden Hälften zu überblicken gestattet und dadurch die Vergleichung der verschiedenen Färbungen wesentlich erleichtert. Ueber dem Prisma befindet sich eine verstellbare achromatische Doppelloupe, über deren Linsen *e* und *n* bei *d* eine bewegliche Zusammenstellung schwacher und starker Rauchgläser angebracht ist, welche nach Belieben mit und ohne Rauchglas die Beobachtung vorzunehmen gestattet. Der verstellbare Spiegel *C* kann auch mit einer Milchglasplatte bedeckt werden. Die ganze Vorrichtung wird passend in einen Kasten gesetzt. Der Gang der Lichtstrahlen ist durch die punctirten Linien in Fig. 15 angedeutet. Das vom Spiegel *C* reflectirte Licht durchdringt die Flüssigkeitssäulen in *A* und *B*, wird im Doppelprisma *D* zweimal reflectirt und geht dann bei *c* durch die Blendevorrichtung. Nach scharfer Einstellung der Doppelloupe auf die Trennungslinien erblickt man jetzt zwei ungleich helle rechtwinklige Felder, deren gleiche Helligkeit und Färbung durch Ablassen von Flüssigkeit aus dem einen oder anderen Cylinder hergestellt wird. Dabei ist abwechselndes Beobachten mit und ohne schwaches oder starkes Rauchglas, je nach der Intensität des Lichtes oder der mehr oder minder stärkeren Färbung der Flüssigkeiten sehr zu empfehlen; das Auge nimmt oft noch kleine Unterschiede in den Farbentönen wahr, die ihm bei starker Helligkeit entgehen. Zur Erzielung einer gleichmässigen Beleuchtung stellt man den Apparat zweckmässig so vor einem Fenster im Zimmer auf, dass reflectirtes Wolken- oder Himmelslicht den Spiegel trifft; man überzeugt sich vor und nach Beendigung eines Versuches, dass beide Hälften des Gesichtsfeldes gleichmässig erleuchtet sind, durch Seitwärtsschieben der beiden Cylinder. Ferner ist es unerlässlich, wie bei allen dergleichen Beobachtungen, dass man gerade durch das Ocular sieht; eine Steigung des Auges nach der einen oder anderen Seite lässt die eine oder andere Hälfte des Gesichtsfeldes dunkler erscheinen. — Der Apparat wird von A. Krüss in Hamburg hergestellt. (Polyt. J. **236**, 71—72. April.)

Herstellung von Wassergas und Carburirung desselben von J. Livesey und J. Kidd. (D. P. s. **79**. 624; mit Zusatz 8644, vom 8. Juli 1879.) Der Ofen *A* (Fig. 16—19, Taf. III.) ist von einem Behälter *C* umgeben; der hier entwickelte Wasserdampf geht durch eine Röhre *F* in den unteren Theil der im Feuer liegenden Schlange *B*, deren oberes Ende mittels des Rohres *f* und eines Kanales in den unteren Theil der Retorte *D* mündet, welche mittels eines durch Schraube *e* angepressten Deckels *E* geschlossen wird. Die Retorte wird mit Kokes angefüllt und

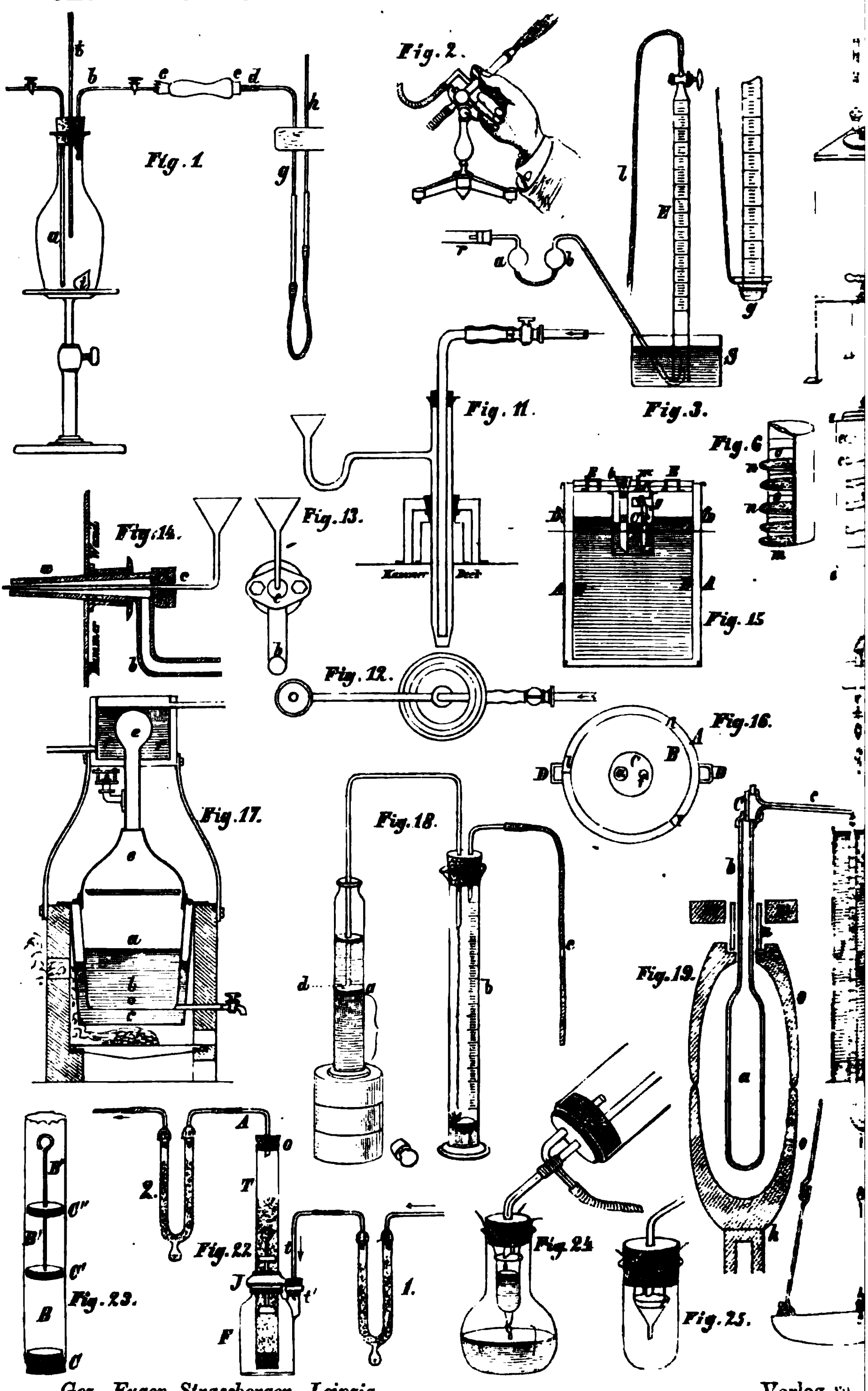
zum Glühen erhitzt. Der in der Schlange *B* überhitzte Wasserdampf tritt durch die mit Löchern versehene Platte *d* in die glühende Kohle, bildet hier ein brennbares Gasgemisch, welches durch das Rohr *H* in den zur Verstärkung der Leuchtkraft dienenden Theil des Apparates geleitet wird. Dieser Apparat besteht aus einem cylindrischen Behälter *J* (Fig. 18), welcher mit festem Naphtalin angefüllt wird. Um das Naphtalin zu erhitzen, wird in den Behälter *J* der obere Theil einer Metallstange oder einer geschlossenen, mit etwas Wasser gefüllten Metallröhre *K* eingeführt, deren unterer Theil in das Rohr *L* mündet. welches mit einer Klappe *l* zur Regelung der Temperatur versehen ist. Die von *H* aus einströmenden Gase mischen sich mit den Naphtalindämpfen und werden dann durch die Röhre *g* den Brennern *n* zugeführt. Der Behälter *J* kann auch direct von den Verbrennungsgasen der Brenner erhitzt werden, indem er, wie Fig. 17 andeutet, innerhalb eines Rohres *M* angebracht wird, welches ebenfalls mit einer Klappe *l* zur Regelung der Wärme versehen ist. Um Kohlenwasserstoffdämpfe in kurzer Zeit nach Anzündung der Brenner zu erhalten, kann an der Seite des Behälters *J* ein mit demselben in Verbindung stehendes Rohr *i* angebracht werden, so dass die kleine Menge von geschmolzenem Naphtalin, welches in dem Rohr *i* enthalten ist, bald erhitzt wird und somit Dämpfe abgiebt, ehe dies bei der grösseren Masse im Behälter selbst geschieht. Um die Leuchtkraft des Leuchtgases zu vermehren, wird das feste Naphtalin durch die mit einer Kapsel luftdicht verschliessbare Oeffnung *c* (Fig. 19) in den kugelförmigen Behälter eingeführt, während das Leuchtgas von *i* aus durch das Rohr *e* eintritt und mit Naphtalindämpfen beladen durch das Rohr *f* zum Brenner *G* geführt wird. Durch die Platte *W* wird die erforderliche Wärme dem Behälter *A* zugeführt. (Polyt. J. **236**. 237—38. Anfang Mai.)

Extractionsapparat zur quantitativen Bestimmung von Fett, Alkaloiden u. dergl., von F. Gantter. (Fig. 20—22, Taf. III.) Der Apparat soll die Extration grösserer Mengen Substanz ermöglichen. Er besteht aus dem äusseren weiteren Extractionsrohre *a* (Fig. 20) u. dem inneren engeren Rohre *b*, welches an seinem oberen Ende kurz umgebogen ist. Am unteren Ende des Rohres *b*, da wo der ausgezogene Theil des Rohres *a* beginnt, sind zwei Knöpfe angeblasen, zwischen denen das Rohr *b* mit einer Lage Werg und dieses selbst noch mit Filtrirpapier umwickelt ist, so dass ein den ausgezogenen Theil des Rohres *a* vollständig ausfüllendes Filter entsteht. Man giebt demselben zweckmässig eine conische Form, damit durch Ziehen am unteren Ende das innere Rohr mässig fest in den äusseren ausgezogenen Theil eingepresst werden kann. Zu beachten ist, dass das innere Rohr genau in der Mitte des ausgezogenen Theiles stehen muss und nirgends am äusseren Rohre anliegen darf, um ein vollkommen sicher wirkendes Filter herzustellen. In das so vorbereitete äussere Rohr *a* wird nun die zu extrahirende Substanz gebracht und durch leichtes Aufklopfen für möglichst gleichmässige Schichtung gesorgt. Dann giesst man das Extractionsmittel (Aether, Schwefelkohlenstoff oder dergl.) oben darauf und beobachtet, ob die Lösung rasch u. klar hindurchfiltrirt. Wenn der Wergpfropfen zu fest gewickelt oder zu stark in den ausgezogenen Theil des äusseren Rohres eingepresst war, dann geht das Filtriren nur langsam vor sich. Es gelingt jedoch sehr leicht, das richtige Maas im Wickeln und Einsetzen zu treffen. Das klare Filtrat tropft nun in den Kolben *c*, der sich im Wasserbade befindet. Beim Erwärmen entweichen die Aetherdämpfe durch das innere Rohr *b*, verdichten sich theils schon im äusseren Rohre *a*, theils im darüber befindlichen Rückflusskühler und tropfen auf die zu extrahirende Substanz; schliesslich gelangt das Extract durch den Filtertropfen in den Kolben *c*.

Mittels des beschriebenen Apparates gelingt es, 30 bis 50 g Oelkuchen in $1^1/_2$ bis 2 Stunden vollkommen quantitativ zu extrahiren. Mit besonderem Vortheile lässt sich diese Anordnung des Apparates auch zur Darstellung von Präparaten verwenden, da ja die Anwendung noch grösserer Mengen Substanz lediglich von der Grösse des Extractionsrohres abhängt. So wurden z. B. mit einem derartigen Apparate im Stuttgarter Laboratorium Wachs, palmitinsaures Kali, Oxydationsproducte der Fette und ähnliche Substanzen in Mengen von 500 bis 800 g auf einmal in kurzer Zeit vollkommen extrahirt.

In Fabriken, in denen zu Controlzwecken täglich eine bestimmte Zahl von Extractionsbestimmungen gemacht werden muss, ist es zeit- und platzraubend, auf die gewöhnliche Weise zu verfahren, da man für jede einzelne Bestimmung einen besonderen Kühler sowohl beim Extrahiren als beim darauffolgenden Abdestilliren des Extractionsmittels anwenden muss. Für eine Oelfabrik, in der täglich je nach Umständen 6 bis 12 Fettbestimmungen gemacht werden müssen, hat Vf. folgenden Apparat construirt, der es ermöglicht, mit ein und demselben Kühler 6 Extractionsröhren zugleich zu bedienen und ebenso mit dem gleichen Kühler alle 6 Portionen nach vollendeter Extraction auf einmal abzudestilliren.

Im gemeinschaftlichen Wasserbade *a* (Fig. 22) befinden sich 6 Extractionsröhren *R* der oben beschriebenen Art mit den darunter hängenden Kolben. Durch den durchbohrten Kork am oberen Ende eines jeden Rohres geht ein aufwärts gebogenes Stück Zinnrohr; alle 6 Zinnröhren vereinigen sich im Boden der Hülse *c*, die sich nach oben zur Kühlschlange verengt. Die Zinnröhren sind umgeben von dem mit Zu- und Abfluss versehenen Kühlgefässe *b*, so dass die Aetherdämpfe sofort nach dem Verlassen des Extractionsrohres abgekühlt und verdichtet werden. An die Hülse *c* ist das Kühlgefäss *d*, in welchem sich das mit sämmtlichen Zinnröhren verbundene Schlangenrohr befindet, in der Weise angeschraubt, dass Kühlgefäss und Schlangenrohr zusammen abgenommen werden



Gez. Eugen Strassberger, Leipzig.

Verlag v

den können. Der Boden der Hülse *c* ist so eingerichtet, dass der darin verdichtete Aether sich ganz gleichmässig auf alle 6 Extractionsröhren vertheilt.

In der Mitte des Wasserbades *a* befindet sich eine Oeffnung, durch welche der Kühler *d* hindurchgeführt werden kann. Nach vollendeter Extraction werden die Glasröhren *R* entfernt. Am oberen Ende der Kühlschlange befindet sich eine Erweiterung *e*, in welche sechs gebogene Destillationsröhren von Zinn eingelöthet sind; am anderen Ende derselben befinden sich Korke, welche auf die sechs Kolben passen. Die letzteren werden nun aus dem Wasserbade genommen, an die Korke festgesteckt, das Kühlrohr *d* mit dem Schlangenrohr abgeschraubt und in der Art durch die mittlere Oeffnung des Wasserbades geführt, dass jeder Kolben wieder an seinen vorherigen Platz kommt (vgl. Fig. 21). Am unteren Ende der Oeffnung ist ein Ring angebracht, welcher dem Kühler *d* zum Lager dient. Der verdampfende Aether sämmtlicher 6 Kolben verdichtet sich nun im gemeinschaftlichen Kühlrohr u. sammelt sich am Ende desselben in dem darunter gesetzten Gefässe.

Ist die Destillation vollendet, so werden die Korke von den Kolben abgenommen und wird das Kühlgefäss *d* wieder an seinen Platz geschraubt. Die Kolben werden noch einige Minuten nach Abnahme der Korke im siedenden Wasser gelassen, einige Male zur vollständigen Entfernung des Extractionsmittels vorsichtig ausgeblasen und schliesslich in den Trockenschrank gebracht.

Der Apparat ermöglicht, innerhalb eines Tages 12 Bestimmungen (einschliesslich Wägung) fertig zu bringen; seine Anwendung dürfte sich deshalb für alle Laboratorien, in denen regelmässig Extractionen vorgenommen werden, empfehlen. Es wird von Mechaniker G. Lufft (Firma S. F. Trostel) in Stuttgart auf Bestellung nebst allem Zubehör geliefert. (Polyt. Journ. **236**. 221—23. Anfang Mai. [März.] Stuttgart, Techn. Hochschule.)

Bestimmung des atmosphärischen Wasserdampfes nach A. van Hasselt. Wie Rüdorff (S. 192) führt auch der Vf. die Bestimmung des Wasserdampfes durch Absorption aus. Sein Apparat ist in Fig. 1, Taf. IV.) abgebildet. Die Flasche *a* ist mit einem dreifach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen. Durch die mittlere Oeffnung dieses Stopfens geht ein Thermometer *t*, während sich in den beiden anderen Bohrungen rechtwinkelig gebogene Glasröhren *a* und *b* befinden, welche durch Glashähne geschlossen werden können und wovon die Röhre *a* bis auf den Boden der Flasche reicht und dazu dient, die Luft einzuführen. Das zweite Rohr *b* reicht nur eben in die Flasche und ist durch einen Gummischlauch *d* und einem darüber gezogenen weiteren Schlauch *c*, deren Zwischenraum mit Oel gefüllt ist, um die Diffussion zu verhüten, mit dem Manometer verbunden. Letzteres besteht aus zwei mit Baumöl gefüllten und durch einen Gummischlauch verbundenen Glasröhren *g* und *h*. Bei der Ausführung einer Bestimmung wird nun eine dünnwandige Glaskugel *i* von etwa 1 cm Durchmesser, in welcher etwa 0,2 g wasserfreie Phosphorsäure eingeschmolzen ist, in die Flasche *a* gebracht; dann saugt man längere Zeit durch den Apparat, indem man mit dem doppelten Gummischlauche eine Luftpumpe statt des fortgenommenen Manometers verbindet. Nun schliesst man die Hähne, liest Thermometer und Barometer ab, setzt das Manometer wieder an und stellt durch Oeffnen des Hahnes von *b* die Verbindung zwischen Manometer und dem Innern der Flasche her, bringt die Oelsäulen in beiden Glasröhren *h* und *g* in gleiche Höhe und bezeichnet den Stand des Oeles auf der Röhre *g*. Hierauf schliesst man wieder den Hahn bei *b* und zertrümmert durch Schütteln der Flasche das Kügelchen *i*. Wenn die Temperatur, welche durch die schnelle Wasserabsorption etwas steigt, wieder die gleiche ist als bei Anfang des Versuches, stellt man die Verbindung mit dem Manometer wieder her, senkt das Rohr *h* so weit, dass das Oel in *g* wieder an der alten Stelle steht, die trockene Luft also nun denselben Raum einnimmt wie zuvor die feuchte. Man liest nun ab, um wie viele Millimeter das Oel in *h* tiefer steht als in *g*; ebenso beobachtet man den Barometerstand. — Das von dem Verf. benutzte Olivenöl hatte bei 11° ein specifisches Gewicht von 0,918. War nun der Barometerstand während des Versuches derselbe geblieben, so ergab eine Division der abgelesenen Millimeter Oel durch 14,81 den Dunstdruck des Wasserdampfes in Millimeter Quecksilber. (Maandblad **9**. 71; Z. f. anal. Chem. **19**. 67; Polyt. Journ. **236**. 66.)

Neue Gebläselampe, von Jul. Schober. (Fig. 2, Taf. IV.) Diese Lampe hat statt der bisher üblichen, zur Regulirung dienenden Hähne, deren Drehung eine umständliche Bewegung der Hand und eine dadurch bedingte Unterbrechung der Arbeit erforderlich macht, eine ausserordentlich leicht bewegliche Hülse, durch deren einfache, mit 2 Fingern zu bewerkstelligende Drehung die Flamme mit Leichtigkeit auf jede beliebige Stärke gebracht werden kann, ohne dass es nöthig wäre, auch nur auf einen Augenblick das zu bearbeitende Stück aus der Flamme zu nehmen oder die bei diesen Arbeiten nöthige Drehung des Glasrohres zu unterlassen. Das Blaserohr ist um 2 Punkte in verticaler Ebene drehbar und wird dabei durch die Federkraft des dasselbe haltenden Bügels in jeder beliebigen Lage festgehalten. (Z. f. anal. Chem. **19**. 170—71, Anf. April.)

Apparat zur Stickstoffbestimmung, nach B. Reinitzer. (Fig. 3, Tafel IV.) Zum Auffangen des nach Dumas entwickelten Stickstoffes steckt Vf. an das in gewöhnlicher Weise beschickte Verbrennungsrohr *r* mittels eines durchbohrten Korkstopfens ein gebogenes Kugelrohr, welches von *a* bis *b* Quecksilber enthält, um das Zurücksteigen der Kalilauge aus dem Glasgefässe *S* zu verhindern, welche etwa 2 cm höher steht als die fein ausgezogene Spitze des Rohres *ab*. Nun wird das mit Kautschukschlauch *l* versehene Hahneudiometer *E* mit geöffnetem Hahne über

die Spitze des Glasrohres geschoben und in senkrechter Lage festgeklemmt. Man geht dann in bekannter Weise zur Verbrennung über, indem man das Dicarbonat erhitzt. Nach weniger als $^1/_2$ Minute ist der grösste Theil der Luft aus dem Verbrennungsrohre durch Kohlensäure verdrängt, und nun erst füllt man das Eudiometer mit Kalilauge. Man saugt an dem Kautschukschlauche so lange, bis die Lauge zum Hahne emporgestiegen ist, und verschliesst denselben. Nach einiger Zeit wird sich wieder eine gewisse Luftmenge angesammelt haben, die man wieder auf dieselbe Weise entfernt. Man macht nun allmälig den vorderen Theil des Verbrennungsrohres bis an die Stelle, wo das zum Nachspülen verwendete Kupferoxyd liegt, glühend und wird dabei immer noch die Ansammlung geringer Luftmengen bemerken, was daher rührt, dass ein Theil der Luft von dem porösen Kupferoxyd an der Oberfläche und in den Poren desselben so fest zurückgehalten wird, dass er erst beim Erhitzen entweicht. Man erhitzt nun allmälig das zum Nachspülen verwendete Kupferoxyd, dann das Gemenge von Kupferoxyd und Substanz selbst. Bei zu rasch geleiteter Verbrennung entweicht zuweilen ein Theil des Stickstoffes in Form flüchtiger Verbindungen, die sich in dem Condensationswasser der Kugel *b* ansammeln. Das Entweichen von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen konnte nur durch Vorlegen von im Wasserstoffstrom aus Kupferoxyde reducirtem porösen Kupfer statt der Kupferdrehspäne verhindert werden.

Ist nun die Verbrennung beendet und durch Erhitzen der zweiten Hälfte des Corbonates aller Stickstoff in das Messrohr geführt, so wird das Eudiometer mittels des untergeschobenen Schälchens aus der Wanne gehoben und in ein grösseres Gefäss mit Wasser übertragen. Nach kurzem Stehen findet die Ersetzung der Kalilauge durch Wasser statt, und man hat nun dafür zu sorgen, dass auch die an den Wänden des Eudiometers haftende Kalilauge weggespült werde, was dadurch bewirkt wird, dass man die Mündung des Messrohres mit dem Daumen verschliesst und durch entsprechendes Neigen desselben das Wasser die oberen Gefässwände völlig bespülen lässt. Das Rohr wird nun wieder in das Gefäss mit Wasser zurückgebracht, völlig im Wasser untergetaucht und so lange stehen gelassen, bis keine Aenderung des Volumens mehr eintritt, worauf in bekannter Weise abgelesen wird. (Ber. d. öst. Ges. z. Förd. der Chem. Ind. 1879. 36; Polyt. Journ. **236.** 303—3. Mitte Mai.)

Dampf-Injector-Trocken-Apparat mit continuirlichem warmen Luftstrome von Rob. Müncke. Die Construction (Fig. 4—6, Taf. IV.) dieses Trockenapparates bezweckt gleichzeitig die Erwärmung von zwei cylindrischen Trockenräumen und eines um diese Cylinder spiralig gewundenen Röhrensystemes und die Erzeugung eines continuirlichen warmen Luftstromes in dem Röhrensysteme und den Trockenräumen. Der Dampfentwickler *a* besitzt die Gestalt eines rektangulären Kastens und umschliesst zwei cylindrische, gleich grosse Trockenräume *bb*, um welche gemeinschaftlich ein Bleirohr *cc* spiralig gewunden ist. Dieses Rohr, welches die Circulation der in ihm erwärmten Luft durch die Trockenräume vermittelt, endigt einerseits am Boden der Vorderplatte des Dampfentwicklers mit Hahn und Schlauchstück *d*, andererseits am oberen Rande *e* des ersten Trockencylinders, der am Boden durch ein Rohr *f* mit dem zweiten verbunden ist; vom oberen Rande des zweiten Cylinders führt ein Rohr *g* in den Kasten *h* eines an der Seitenwand des Apparates angebrachten Injectors, dessen Saugrohr *i* mit dem Dampfraume des Apparates in Verbindung steht. Auf der Oberplatte des Dampfentwicklers befindet sich eine Verschraubung für das Thermometer und eine Vorrichtung mit Hahn zum Nachfüllen von Wasser. Beide Cylinder sind durch aufgeschliffene Deckel luftdicht verschlossen u. mit Einsätzen *m* (Fig. 6) versehen, die in verschiedener Entfernung siebartige Einlagen *nn* für die zu trocknenden Substanzen aufnehmen können. Ein Wasserstandsrohr mit Ablasshahn vervollständigt den Apparat, der von einem eisernen Gestelle getragen wird. Ist das Wasser im Apparate so weit erwärmt, dass es sich in Dampf verwandelt, so muss der gebildete Dampf, um aus dem Apparate entweichen zu können, den Injector in Thätigkeit setzen. Es wird daher bei geöffnetem Hahne *d* Luft in das Röhrensystem gesaugt, diese in demselben erwärmt, durch den ersten Cylinder über die zu trocknenden Substanzen von oben nach unten, im zweiten Cylinder von unten nach oben geleitet und die so mit Wasserdämpfen beladene Luft durch die saugende Kraft des Injectors entfernt, so lange Dampf sich entwickelt. Der Apparat, der den Leistungen entsprechend nur geringe Dimensionen besitzt, gestattet daher eine grössere Anzahl Niederschläge gleichzeitig durch einen continuirlich wirkenden warmen Luftstrom in möglichst kurzer Zeit bei Siede-Temperatur des Wassers zu trocknen.

Die Firma Rob. Muencke, Berlin, NW. Luisenstrasse 58, liefert diese Apparate in completer Form mit 11 cm weitem und 23 cm tiefen Trockencylinder für 75 Mark. (Pharm. Centralh. **21** 123—24. 8. April. Berlin.)

Zur Stickstoffbestimmung, von Hugo Schiff. (Fig. 7, Taf. IV.) Die Messröhre ist 50 cm lang, 18 mm weit, in 100 ccm getheilt. Die unten angesetzten kleinen Seitenröhren sind 6 mm weit und stehen 20 mm von einander ab. Das in $^1/_{10}{}^0$ getheilte Thermometer wird mittels eines Kautschuckringes dicht an die Messröhre angelegt. Die Kalilauge ist 50 procentig. Der Apparat wird von Greiner und Friedrichs in Stützerbach geliefert. (Ber. Chem. Ges. **13.** 885—87. 10. Mai. Florenz, Inst. di studj sup.)

Ueber eine akustische Methode der Dampfdichtebestimmung, von Heinrich Goldschmidt. (Fig. 8, Taf. IV.) Dass die Tonhöhe von der Dichte des schwingenden Mittels ab-

hängt, pflegt **E. Mach** durch einen *Vorlesungsversuch* zu demonstriren, indem er Eprouvetten, die mit Luft, Leuchtgas, Aetherdampf etc. gefüllt sind, an ihrem abgerundeten Ende anklopft und so zum Tönen bringt. Hierdurch wurde Vf. (der nebenbei erwähnt, dass **W. F. Gintl** schon seit längerer Zeit Versuche im Gange hat, um das spec. Gew. von Gasen mittels angeblasener Pfeifen zu bestimmen) veranlasst, das spec. Gewicht von Gasen und Dämpfen aus dem auf die angegebene Weise erzeugten Tone zu berechnen. In der Formel für die Schwingungszahl $\sqrt{\frac{e}{d}k}$ ist nämlich e, die Elasticität, für alle Gase gleich, und k, das Verhältniss der spec. Wärme bei constantem Drucke und constantem Volumen (weil wenig abweichend) ebenfalls gleich. Daraus ergiebt sich für die Dichten zweier Gase d und D, die nach einander in derselben Röhre zum Schwingen gebracht werden, $\frac{d}{D} = \left(\frac{N}{n}\right)^2$, wo N und n die Schwingungszahlen sind. Da die Gasdichten auf Luft bezogen werden, so wird $D = 1$, und man hat $d = \left(\frac{N}{n}\right)^2$. Bei der Ausführung des Versuches verfährt man wie angegeben und bestimmt die Tonhöhe beider Gase (Luft und Gas) durch die Violine, wodurch man alle zur Berechnung nöthigen Daten erhält. Vf. fand: Luftton $\bar{\bar{c}}$; Kohlensäure ($\bar{gis}$), Dichte gef. 1,56 (ber. 1,54); Sauerstoff ($\bar{b}$) 1,14 (ber. 1,11); Schwefelwasserstoff ($\bar{b}$) 1,14 (ber. 1,18); Unterchlorsalpetersäure ($\bar{f}$) 2,25 (ber. 2,32.)

Für Dämpfe diente der in Fig. 8, Taf. IV. abgebildete Apparat. Man bringt in die Eprouvette 0,2—0,5 g Substanz, erhitzt so lange, bis aus dem oberen Capillarrohre kein Dampf mehr austritt, lüftet dann den Stöpsel und bestimmt den dadurch erzeugten Ton. Für die Berechnung hat man die Formel $d = \left(\frac{N}{n}\right)^2 [1 + (100-t)0{,}00366]$, wo t die Zimmertemperatur ist, bei der der Luftton bestimmt wird. Vf. fand: Luft bei 100° ($\bar{\bar{d}}$) 0,74 (ber. 0,73); Aether ($\bar{fis}$) 2,68 (ber. 2,56); CS_2 ($\bar{fis}$) 2,68 (2,63); Aceton ($\bar{gis}$) 2,07 (2,01); Chloroform ($\bar{d}$) 4,19 (4,13); CCl_4 ($\bar{c}$) 5,33 (5,33); Jodäthyl ($\bar{c}$) 5,33 (5,39). Versuche mit höher siedenden Substanzen sollen folgen. (Ber. Chem. Ges. **13.** 768—71. 12. April. [März.] Prag.)

Eine Modification des Zulkowsky'schen Apparates zur Bestimmung des Stickstoffes, von E. Ludwig. (Fig. 9, Taf. IV.) Der weitere Schenkel A des U-Rohres dient zum Auffangen des Stickstoffes. Die Verbrennungsgase treten durch das in a angebrachte Bunsen'sche Kautschukventil, welches das Zurücksteigen der Kalilauge verhindert. Durch den Hahn B lässt man im Anfange der Verbrennung Luft entweichen. Durch C wird der Stand der Flüssigkeit in D mit dem in A in gleiches Niveau gebracht. (Ber. Chem. Ges. **13.** 883—85. 10. Mai. [24. April.] Wien.)

Neuer Apparat zur volumetr. Bestimm. des Stickstoffs, von H. Schwarz. (Fig. 10, Taf. IV.) Eine Verbesserung des Zulkowsky'schen Apparates. Auf einer rechteckigen Holzplatte A erhebt sich ein vertikaler Ständer B, an dem der aus einem Stücke bestehende Glasapparat unverrückbar durch Drahtringe und aufgeschraubte Eisenbänder befestigt ist. Dieser Apparat besteht aus drei nebeneinander stehenden, parallelen Röhren $a\,b\,c$. Das Rohr a ist eng, dickwandig, am freien Ende rechtwinkelig abgebogen und zum bequemen Aufschieben des Kautschukschlauches etwas conisch verdickt. Es mündet unten in den Becher d, der mit Quecksilber bis zur halben Höhe gefüllt wird, das natürlich auch etwas in das Rohr a hinauftritt und die Trennung zwischen Kalilauge und Gaszufluss sicher bewirkt. Rohr b erhebt sich unmittelbar vom Becher d aus und ist mit Rohr c zur U-Form verbunden. b ist graduirt, fasst etwa 80 ccm u. ist oben durch einen gut eingeschliffenen Glashahn e abgeschlossen, über dem sich noch ein Glasbecher f befindet. Die Eintheilung nach $\frac{1}{2}$ ccm ist vom Hahne nach abwärts aufgetragen. Rohr c ist das bekannte Druckregulirungsrohr und trägt einen kleinen Ablasshahn g. Die Biegung, welche b und c verbindet, ist am besten etwas von b nach c geneigt, oder mindestens horizontal, damit nicht etwa ein Theil der Gasblasen nach c hinübertreten könnte. Das Rohr a steht mit dem Verbrennungsrohre durch einen engen, nicht zu langen Kautschukschlauch und ein kleines V-förmiges Glasrohr mit durchbohrtem Korke in Verbindung, in welchem Vorlagerohre sich das gebildete Wasser condensirt. Man füllt den Apparat von c aus mit Kalilauge und lässt dabei den Hahn e offen, bis etwas Lauge auch in den Becher f eintritt.

Wenn man nun die Verbrennungsröhre erhitzt und aus dem Natriumdicarbonat Kohlensäure entwickelt, so wird das Quecksilber in a herabgedrückt, die Gasblasen durchbrechen das Quecksilber in d und steigen in b auf. Sobald sie zum grössten Theile absorbirt werden, schliesst man Hahn e für einige Zeit. Wenn dann noch Spuren von unabsorbirtem Stickgase sich ansammeln, so genügt eine Hahndrehung, um diesen Rest entweichen zu lassen. Dies wiederholt man der Sicherheit halber noch 1—2 Mal, bis man sicher ist, dass jede Spur von Luft ausgetrieben ist. Die Verbrennung kann man nun so langsam, als man will, durchführen, da das Quecksilber im Becher d das Zurücksteigen der Kalilauge absolut unmöglich macht. Der Apparat wird angefertigt von Greiner und Friedrichs in Stützerbach und kostet 10 M. (Ber. Chem. Ges. **13.** 771—73. 12. April. [März.] Graz.)

Einführung der Salpetersäure in die Bleikammer mittels D... A. Burgemeister (vergl. Liebig, **79**. 685). Der Apparat Figur 11 und 12 besteh... in eine Spitze von 6—8 mm Länge ausgezogenem Glasrohre von 300 bis 350 mm Län... 15 mm lichter Weite, dem seitlich ein Trichterrohr angeschmolzen ist; mittels langen Gu... wird ein unten auf 4—5 mm verengtes Rohr von 6—9 mm Weite eingeschoben, das d... schlauch mit Hanfeinlage mit der Dampfleitung in Verbindung steht. Mit Hülfe e... stopfens wird der Apparat bis zum Trichterrohre in einem kurzen Stutzen der Kamme... recht befestigt. Die Zuführung der Salpetersäure geschieht aus einer Reihe weithalsig... unter einander in Verbindung stehender Flaschen durch einen Heber mit Glashahn. Entfernung der Glasrohrspitzen von einander wird nach Zuführung des Dampfes von ... sofort die Luft durch das Trichterrohr eingesaugt und verursacht ein auf 50 bis 100 ... bares Geräusch, das sicherste Merkmal für das Arbeiten des Apparates. Durch la... schieben des inneren Rohres lässt sich leicht die höchste Saugkraft nach dem Geräusc... So vorbereitet lässt man nun die Salpetersäure in den Trichter einfliessen; der Damp... wandelt dieselbe in feinen Nebel, ohne dass einzelne grössere Tropfen in die Bodensäur... Auch verursachte der senkrechte Strahl niemals eine nachtheilige Wirkung weder a... noch auf die Kammersäure.

In Fig. 13 u. 14, Taf. IV. ist ein Injector abgebildet, der nur einen zerbrechlichen Th... das Salpetersäurezuführungsrohr — im Uebrigen aber am zweckmässigsten aus Hartble... wird; er wird seitlich angebracht, also in der Kammerwand, ober- oder unterhalb des Ei... kann saugend oder mit freiem Zuflusse arbeiten, ist dauerhaft, billig und sicher in der Wi... durch Abtropfen der Salpetersäure Schaden zu verursachen. Hier liegt für saugende W... Schwerpunkt in der richtigen Stellung des Glasrohres, das, einmal regulirt, nur schwer, ... grobe Behandlung, aus seiner Lage kommt. Lässt man jedoch die Salpetersäure aus e... in das mit Trichter versehene Glasrohr tropfen, so genügt es, dass die Spitze des let... Millimeter aus dem Dampfrohre hervorragt, und ist in diesem Falle eine äusserst ger... menge selbst von niedriger Spannung ausreichend, die grösste erforderliche Säuremen... Nebel zu verwendeln. Das Hartbleirohr *a* ist conisch ausgedreht, die Spitze 4 bis 5 m... *b* wird der Dampf zugeführt. In die centrale, 10 bis 12 mm weite Bohrung des da... gepassten Stopfens *c* aus Messing oder Hartblei wird ein Gummischlauch von der ... Stopfens und entsprechender Wandstärke gesteckt, so dass sich das etwas gefettete G... einiger Mühe hindurchschieben lässt; die schlanke Spitze desselben muss sodann genau ... 6 mm aus der Dampfdüse hervorragen. (Pol. J. **235**. 277—79. Februar. [Nov. 1879.]

Apparat zur Conservirung von Bier, von Lesemeister. (Fig. 17, Taf. IV... s. S. 352). Das fertig gebraute Bier wird in einem Kupferkessel *a*, welcher in einem ... dem Feuer stehenden eisernen Kessel *c* mit Wasser steht, auf 100° erhitzt. Auf diesem ... ein Aufsatz *e*, um die beim Erwärmen aufsteigenden flüchtigen Bierbestandtheile aufzufa... tels der Kühlvorrichtung *f* zu verdichten und sie dem Biere wieder zuzuführen. Sind ... Erhitzen die Gährungsorganismen getödtet, so wird das Bier von *b* aus mittels einer P... einen Kühler hindurch in einen Behälter gehoben, von welchem aus es nach dem Absit... tigung mit Kohlensäure in einen gewöhnlichen Mineralwasserapparat abgelassen wird, u... auf Flaschen oder Fässer zu füllen. (Pol. J. **236**. 301. Mitte Mai.)

Apparat zur Scheidung von Flüssigkeiten, von H. Kolbe und E. v. Me... 18, Taf. IV.) In ihrer Arbeit „Abfertigung des Hrn. W. Hempel" beschrieben die Vff. ... diesen Zweck bestimmten Apparat, der in Fig. 18, Taf. IV. abgebildet ist. In dem Schüt... *a* befinden sich die zwei Flüssigkeiten. Bis dicht über die untere Schicht ist die oben ... rechtwinkelig gebogene Saugröhre eingesenkt, welche am Ende bei *d* zu einer rechtwink... genen Spitze ausgezogen ist, so dass dieser äusserste Theil der Röhre mit der Oberfläche ... sigkeitsschicht parallel geht. Der andere Schenkel dieser Röhre ist mittels eines Gummis... den graduirten Cylinder *b* eingesetzt, welcher ausserdem durch ein zweites kurzes Glasrohr ... Gummischlauch *c* mit der Wasserluftpumpe communicirt. Wird letztere in Wirksamkeit g... fliesst die obere Schicht aus dem Cylinder *a* rasch in den Cylinder *b* über und wird so ... liche Arbeit möglichst vollständig von der unteren Schicht entfernt. (J. pr. Chem. [N. F.] ... 397. April.)

Apparat zur Dampfdichtebestimmung nach der Methode von ... **Meyer,** von Fr. Meyer und Crafts. (Fig. 19, 20, 21, Taf. IV. s. S. 97 u. 98.) Das ... wird für hohe Temperaturen nicht direct im Perrotofen erhitzt (weil dessen Temperatur ni... gleichmässig ist) sondern ist von einer Muffel *oo* umgeben, die man aus zwei Thontiegeln h... Der untere ruht auf dem Träger *h*, der Boden des oberen ist durchbohrt; eine irdene Röhr... dazu, den Stiel *b* zu umgeben und geht durch den Deckel *m* des Ofens. Zur Vermeidung d... lers, der durch Hineinwerfen des kleinen Gefässes mit der zu untersuchenden Substanz ... wird, haben die Vff. auf *b* ein kleines Stück *C* (s. Fig. 20 u. 21) aufgesetzt u. durch einen ... Kautschukschlauch verbunden. In dieses Stück wird das kleine, unten mit Platinpfropfen v...

M eingesetzt und das Ganze durch einen Schlüssel *S* in schiefer Lage erhalten. Soll ...unterfallen, so stellt man mittels des Schlüssels *C* gerade und dann wieder in die ... Von *C* geht das Capillarrohr *c* ab, welches kürzer als bei Meyer, aber so lang ist, ...schen Ofen und Messrohr einen Schirm stellen kann. Das Capillarrohr *c* communicirt ...migen Messröhre *fg*, welche von einem mit Wasser gefüllten Cylinder *JJ* zur Erhal...leichmässigen Temperatur umgeben ist. Durch die drehbare, oben mit Kugel u. unten ...rsehene Röhre *h* wird vor der Ablesung das Niveau in beiden Schenkeln für *g* gleich ...r. Chem. Ges. **13.** 856 folg. 10. Mai.)

...at zur Bestimmung der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft, ...r. (Fig. 22 u. 23, Taf. IV. s. S. 417.) Drei Schalen aus dünnem Platinbleche, *C*, *C'*, *C''*, ...bert, sind in die 400 mm weite u. 0,5 m hohe Glasröhre geschoben, wo sie sich durch Rei...ken. Die Röhre ist durch eine Kautschukkappe *J* in den Hals der Flasche *F* gescho...andere Tubulatur *t'* durch eine Glasröhre mit dem U-Rohre 1 verbunden ist, welches ... Schwefelsäure enthält. Eine zweite gleiche U-Röhre 2 ist durch *A* und *C* mit *T* ver...andererseits mit dem Aspirator. Vor dem Versuche giesst man in die Flasche *F* 300 Barytwasser und setzt nach Wägung der U-Röhre *II* den Aspirator in Bewegung, wel...o regulirt, dass in 6—7 Stund. 600 l Luft die Flasche passiren. Während der ganzen ... sich das Barytwasser in der Röhre *F* aufgesaugt. Nach Beendigung des Versuches ... die Wände des Rohres *T*, indem man 100 ccm Wasser langsam und in kleinen Por...n *O* eingiesst. Dann setzt man eine kleine, mit CO_2-Absorptionsrohr versehene Pumpen...stempel auf, mischt durch mehrmaliges Auf- und Abziehen desselben das Barytwasser ...und treibt letzteres schliesslich durch einen auf *t'* gesetzten Heber mittels der Pumpe ... Titriren eines aliquoten Theiles (wobei man die durch Wägung von 2 zu ermittelnde ... verdampften Wassers mit in Rechnung zu ziehen hat), bestimmt man den Gehalt. (C. ...—46. [17.*] Mai.)

...scher Extractionsapparat, v. L. Medicus. (Fig. 24 u. 25, Taf. IV.) In dem nicht zu ...e eines Kolbens oder einer Kochflasche ist ein (von jedem Glasbläser leicht herzustellendes) ...röhrchen von der aus Fig. 24 leicht zu ersehenden Form an einem Gestelle aus Platindrähten ...; es darf selbstverständlich nur so weit sein, dass zwischen ihm und der Wandung des ...es etwas Raum frei bleibt für die Circulation der Dämpfe des Extractionsmittels. Der ... mit einem durchbohrten Korke verschlossen, in dem eine gebogene unten schräg abge... Glasröhre steckt; diese steht mit dem Kühler in Verbindung. Mit der zu extrahirenden ...füllt man das Extractionsröhrchen etwa zur Hälfte an, nachdem man es unten mit etwas ...erschlossen hat; zweckmässig kann man auch die Substanz mit einem Asbestpfropfen be...m ein Ueberkriechen derselben zu vermeiden, falls dies zu befürchten. Erwärmt man nun ...n Kolben gegebene Extractionsflüssigkeit zum Sieden, so gehen die Dämpfe in den Kühler, ...n sich dort und so läuft die noch warme Flüssigkeit auf die zu extrahirende Masse. Da ...ctionsröhrchen immer von den Dämpfen umgeben ist, so hat man den Vortheil, continuir...beim Siedep. der Extractionsflüssigkeit extrahiren zu können. Man regulirt die Erwärmung ...mmer eine kleine Schicht condensirter Flüssigkeit über der zu extrahirenden Substanz steht. ...he Zwecke, besonders wenn die extrahirte Substanz zurückgewogen werden soll, kann man ...rate auch die in Fig. 25 veranschaulichte Anordnung geben. Vf. benutzte zur Herstellung ...linder von etwa 4 cm Weite; das übrige ist aus der Figur ohne weiteres ersichtlich. (Z. ... **19.** 163—64. Anf. April.)

...r eine neue patentirte Wage (Probirwage) mit verändertem Systeme ...estphal. Fig. 26—29, Taf. IV. Dieselbe besteht aus dem Stativ, dem Scalaträger, dem ...d den mit den Schalen verbundenen Gehängen und ist auf Taf. IV. dargestellt. Fig. 26 ...olle Vorderansicht. Fig. 27 ist ein senkrechter Schnitt des Ganzen durch die Mittelachse ...chten Seite aus gesehen mit Weglassung des Endgehänges und der Schale. Fig. 28 ist ...ansicht des Gehänges auf einer Endachse. Fig. 29 ein Querschnitt des Balkens nach der ... Den Fuss des Wagenstatives bildet ein massiver Messingkörper *A*, unter welchem 3 Arme ...nd, von denen der nach vorn gerichtete *a* mit 2 Schrauben festgeschraubt, die andern bei... *c* um eine Schraube drehbar sind. *a* hat eine Stellschraube *d* mit Spitze, *b* und *c* haben ...n als Füsse. Sind die beiden Arme gegen die angebrachten Anschlagstifte gedreht, so ... 3 Spitzen ein gleichseitiges Dreieck, auf dem das Ganze ruht, klappt man sie aber her...gen sie sich rechts und links an die Seitenflächen des Armes *a* an, um den Fuss im ...aume verpacken zu können. In den Fuss *A* ist die Röhre *e* fest eingeschraubt, in ...h die cylindrische Stange *f* auf und ab bewegen und durch die Presschraube *g* fest...t, wodurch den Wageschalen jede beliebige Höhe vom Boden gegeben werden kann. ...beren Ende der Stange *f* ist durch Einschrauben das Cylinderstück *B* fest verbunden, in ...s glasharte Lager *h* eingesetzt ist. Auf ihm ruhen 2 ganz gleiche Stahlachsen, *i* für den ...d *k* für den Theilungsträger. In die stählerne Lagerplatte *h* ist oben eine Nute einge...ebildet aus zwei genau planen Flächen, die unter einem erheblich stumpferen Winkel,

als derjenige der beiden Achsen, zusammenstossen und die eine feine Linie bilden, welche die seitliche Verschiebung der Achsen verhindert, ohne das freie Spiel zu beeinträchtigen. Vor jedes Ende des Cylinders *B* ist mit der Kopfschraube *l* eine harte Stahlplatte *m* und auf seiner Mitte ein hartes, genau in die Nute passendes Stahlstück *n* mittels des Klemmringes *o* mit der Presschraube *p* befestigt. Durch diese 3 harten Theile, zwischen denen die abgeschrägten Endflächen der beiden Achsen sich mit etwas Luft bewegen, wird eine Verschiebung der Achsen nach vorn oder hinten verhindert, ohne irgend welche Reibung zu erzeugen. Der Wagebalken *C* von hartgeschlagenem Walzmessing hat parallele Seitenflächen, auf deren jeder 2 Vertiefungen in gezeichneter Form derart eingefräst sind, dass in der Mitte und an beiden Enden, sowie längs der Ober- und Unterkante des Armes die volle Metallstärke bleibt, wodurch sich an letzterem Rippen bilden, zwischen denen nur eine dünne Mittelwand steht und im Querschnitt eine Doppel-*T*-Form sich bildet, wie sie in Fig. 29 nach der Linie $\alpha\,\beta$ dargestellt ist. Die 3 Achsen sind fest in den Balken eingesetzt, ohne jede Justirvorrichtung, so dass derselbe höchst unveränderlich ist. Sie ruhen in ihrer ganzen Länge auf den Stahllagern. In der Mitte hat der Balken ein ovales Loch, um ihn über den Cylinder *B* schieben zu können und freies Spiel auf demselben zu gestatten. Gehänge *q*, Schalen, Zunge, Schwerpunktsgewichte *rr'* und Fahne *s* sind in bereits bekannter Form construirt. Die zweite auf dem Lagerstück *B* ruhende Achse *k* trägt den Scalaträger *D*, der oben passend durchbrochen ist, so dass man ihn bequem über Lager *B* und Klemmring *o* hinüber schieben und seine Achse einlegen kann. Bei *s* ist derselbe nach vorn gekröpft und trägt unten die Elfenbeinscala *u*, sowie den Haarpinsel *v*, welcher den Fuss *A* eben leicht berührt. Hierdurch wird bewirkt, dass nach Aufstellung der Wage die Scala nach wenigen Schwingungen in der richtigen Lage, Nullpkt. genau senkrecht unter der Achsenschneide des Balkens, verharrt und durch Erschütterung oder Luftzug nicht wieder in Bewegung kommt. Oben hat der Scalaträger ein Gewicht *w*, das zur Balancirung seines unteren Theiles nach der Längsrichtung der Achse dient. (Arch. Pharm. [3.] **16.** 181—85. Mitte März.)

Apparat zur Bestimmung der Bildungswärme des Chloralhydrates, von A. Würtz. (Fig. 30 u. 31, Taf. IV.) Der in Fig. 30 abgebildete Apparat hat eine doppelte Umhüllung und wird in ein Bad siedenden Wassers getaucht; der andere, Fig. 31, hat nur eine einfache Wand und wird durch Dampf erhitzt. Chloral- u. Wasserdampf treten, wie beim Berthelot'schen Apparate (S. 191 u. Fig. 17, Taf. II.) gesondert ein und vereinigen sich im Mittelkörper, welcher das Thermometer enthält. Beide Apparate unterscheiden sich aber von dem B.'schen in zwei wesentlichen Punkten. Zuerst sind die Schlangenröhren weiter, damit sich die Dämpfe nicht irgendwo stauen u. dann wieder ausdehnen, wodurch Temperaturveränderungen veranlasst werden können (directe Versuche ergaben, dass bei einer Spannungserhöhung von 5 mm eine Temperaturerhöhung von 0,5° eintrat), und zweitens sind die Schlangenröhren an ihren Enden mit Kugeln versehen, damit Tröpfchen, die sich auf dem Wege etwa condensirt haben, zurückgehalten werden. Dass Vf. mit diesen Apparaten beim Mischen von Chloral- und Wasserdampf keine wahrnehmbare Temperaturerhöhung nachweisen konnte, ist bereits früher (S. 201) gezeigt. (C. r. **90.** 338. [23.*] Febr.)

Patente: Conrad Stierlin, Paris. *Künstliches Leder.* Gekrempelte Watte wird in ein Bad aus 25 Leim, 75 Wasser, 20 Thon, 5—10 Gerbstoff, und nach 12—14 Stunden in eine Abkochung von Glycerin mit Eichenrinde gebracht. (D. P. 9140 v. 13. Juni 1879.)

Inhalt: Balling, A. M., Gaserzeugungsapparate 440. — Burgemeister, A., Einführung von Salpetersäure in Bleikammern 446. — Debray, H., Einw. v. Säuren auf Legir. von Rh, Pb u. Zn 433. — Gaengl, C., Druckregulator für Leuchtgas 437. — Gantuer, F., Extractionsapparat 442. — Gintl, W. F., Dampfdichtebestimmung 445. — Goldschmidt, H., Akustischer Apparat zur Dampfdichtebestimmung 444. — Griessmeyer, V., Rundschau a. dem Gebiete der Brauerei 438. — Hasselt, A. van, Bestimm. des Wasserdampfes in der Luft 443. — Hruby, E., Malzerzeugungsapparat 439. — Jungfleisch, E., Darst. von Acetylen 434. — Kappus u. Schimek, Apparat zur Erzeugung von Leuchtgas 440. — Kohn, M., Appar. zur Erzeug. v. Leuchtgas 441. — Kolbe, H., u. E. v. Meyer, App. zur Scheidung von Flüssigk. 446. — Langer, Th., u. W. Schultze, Bestimm. und Bedeut. der CO_2 im Biere 438. — Laurent, Polarisationsinstrument 435. — Lesemeister, App. zur Conserv. von Bier 446. — Livesey, J., und J. Kidd, Herst. v. Wassergas 441. — Ludwig, E., App. zur Stickstoffbestimm. 445. — Mach, E., Dampfdichtebestimm. 445. — Medicus, L., Extractionsapp. 447. — Meyer, Fr., und Crafts, Dampfdichtebestimm. nach V. Meyer 446. — Müncke, R., Dampfinjectortrockenapp. 444. — Reinitzer, R., App. zur Stickstoffbest. 443. — Reiset, J., App. zur Best. der CO_2 in der Luft 447. — Schiff, H., App. zur Stickstoffbest. 444. — Schober, J., Gebläselampe 443. — Schorer, T., Druckregulator für Leuchtgas 437. — Schultze, W. Extract. u. Maltoseausbeute aus Malz 439. — Schwarz, H., App. zur Stickstoffbest. 445. — Steiner, J., Englische Saccharimetrie 439. — Stierlin, Conr., Künstliches Leder 448. — Westphal, G., Neue Wage 448. — Wilson, W., Sp., Galvanisches Element 440. — Wolff, H. C., Neues Colorimeter 441. — Würtz, A., Bildungswärme des Chloralhydrates 448. — Wundram, G. W., Braupfanne 439.

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

'/, x. A-Pl x Pl

No. 29. **Chemisches Central-Blatt.** 21. Juli 1880.

AUG 9 1880

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, und syst. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

Daniel Klein, Ueber die *Borwolframiate:* $2K_2O, 12WoO_3, Bo_2O_3$; $2K_2O, 12WoO_3, Bo_2O_3 + 15$ aq.; $10WoO_3, Bo_2O_3, 2BaO$; $10WoO_3, Bo_2O_3, 2BaO + 20$ aq. (Bull. Par. [N. S.] **33**. 466—69. 20. Mai Paris. Soc. Chim.)

H. Baker, Ueber einige *Fluorverbindungen des Vanadins.* Blätteriges Kaliumfluoxyvanadat, $6KF_4V_2O_5, 2VOF_3 + 2H_2O$; nadelförmiges Kaliumfluoxyvanadat, $3KHF_2, 2VOF_3$; blätteriges Ammoniumfluoxyvanadat, $6NH_4F_4.V_2O_5, 2NOF_3$; pyramidenförmiges Ammoniumfluoxyvanadat, $12NH_4F, V_2O_5, 2VOF_3$; nadelförmiges Ammoniumfluoxyvanadat, $3NH_4F_2, 2VOF_3$; Zinkfluoxyvanadat, $ZnF_2, ZnO.2VOF_3 + 14H_2O$; Ammoniumfluoxyhypervanadat, $NH_4F, VOF_2 + H_2O$. (Lieb. Ann. **202**. 254—63. 20. April. [24. Januar.] Manchester. Qwens Coll.)

S. Suguira und **H. Baker**, Ueber *Magnesiumvanadate.* Darstellung, Analyse und krystallographische Messung von $3MgO, 5V_2O_5, 28H_2O$. (Lieb. Ann. **202**. 250—54. 20. April. [24. Jan.] Manchester. Qwens Coll.)

A. D. v. Riemsdijk, Ueber das *Strahlen des Goldes.* Schmilzt man 250 mg Gold, 25 mg Kupfer, 625 mg Silber und 3—3,5 mg Blei bei hoher Temperatur zusammen und kühlt vorsichtig ab, so erkaltet die flüssige Legirung bis unter den Schmelzpunkt, ohne zu erstarren, dann aber glüht sie plötzlich hell auf, erwärmt sich bis zum Schmelzpunkte und beginnt zu erstarren. Diese Erscheinung ist analog der Unterkühlung des Wassers und dem Verhalten übersättigter Lösungen. (Chem. News **41**. 126.)

G. Wyrouboff, Ueber das *Platinsulfocyanat* von Marcano (S. 277). Das Salz ist von M. bereits im J. 1869 dargestellt und vom Vf. krystallographisch bestimmt worden. Letzterer bedauert die späte Publication und bemerkt, dass das Salz nicht, wie M. meint, $Pt(CyS)_3$, sondern *Kaliumplatinsulfocyanat*, $PtK_2(CyS)_6$, ist, wie Buckton schon vor längerer Zeit gezeigt hat; ausserdem enthalten die Krystalle $2H_2O$. (Bull. Par. [N. S.] **33**. 402—3. 5. Mai. Paris, Soc. Chim.)

Wilh. Gintl, Ueber eine *Verunreinigung des Platinchlorides mit Goldchlorid.* Eine solche ist dem Vf. begegnet; sie rührt jedenfalls von Goldlöthungen des zur Auflösung benutzten Platins her und ist bei Alkalibestimmungen sehr störend. Man beseitigt sie durch Ausschütteln der concentrirten Lösung mit Aether. (Ber. der österr. Ges. z. Förd. der chem. Ind. **1**. 17.)

4. Organische Chemie.

A. Ladenburg, Die *Alkaloide aus Belladonna, Datura, Hyoscyamus u. Duboisia.* Atropa Belladonna enthält zwei Alkaloide: schweres Atropin (schlechtweg *Atropin*) nach Liebig $C_{17}H_{23}NO_3$ und leichtes Atropin identisch mit *Hyoscyamin.* — Datura Stramonium enthält auch zwei Alkaloide: schweres *Daturin*, Schmelzp. 113,5—114°, ist ein Gemenge von Atropin und Hyoscyamin, leichtes D. identisch mit Hyoscyamin. — Auch Hyoscyamus enthält zwei Alkaloide: krystallisirtes oder schlechtweg *Hyoscyamin*, worüber Vf. schon ausführlich berichtete, und amorphes, welches ein unbekanntes Alkaloid enthält, mit dessen Untersuchung Vf. beschäftigt ist. — Aus Duboisia myoporoides konnte nur ein Alkaloid

isolirt werden, dessen Identität mit Hyoscyamin bereits dargethan wurde. (Ber. Chem. Ges. **13**. 909—11. 10. Mai. [30. April.] Kiel.)

E. Jungfleisch, Ueber *Chinaalkaloide*. Forts. v. S. 249. Aricin und Cusconin, Darstellung, Eigenschaften, Salze. (Journ. de Pharm. Chim. [5.] **1**. 387—93. Mai.)

Wilhelm Königs, *Synthese des Chinolins*. Die Notiz von Skraup (S. 359) veranlasst den Vf. zur Mittheilung von Versuchen ähnlicher zum Theil ganz gleicher Art. Chinolin entsteht durch trockene Destillation von *Akroleïnanilin*, ähnlich wie Picolin aus Akroleïnammoniak (Baeyer); daneben bildet sich noch eine höher siedende Base. Spuren von Chinolin entstehen auch bei der Einwirkung von Nitrobenzol und Schwefelsäure auf Glycerin. Viel ergiebiger aber ist die Reaction von 1 Theil Anilin und $1^1/_2$—2 Thle. Schwefelsäure auf 1 Thl. Glycerin bei 180—190°. Diese beiden Methoden kündigt Skraup auch an. (Ber. Chem. Ges. **13**. 911—13. 10. Mai. [30. Mai.] München.)

A. Bleunard, Ueber das *Legumin*. Legumin aus Erbsen wurde so behandelt, wie beim Hirschhorn (S. 36) beschrieben ist. Aus 100 g erhielt man nach 40 stündigem Erhitzen auf 150° ein Autoclaven mit 300 g Barythydrat: 4,5 g Ammoniak, 3,1 Kohlensäure, 4,38 g Oxalsäure und 2,8 g Essigsäure; Gewicht des festen Rückstandes: 100 g; Die Analyse desselben ergab 46,4 C, 7,64 H, 12,76 N. Man erhält also aus Legumin fast dieselben Producte wie aus Albumin: es bildet sich etwas mehr Kohlensäure und etwas weniger Oxalund Essigsäure. Der feste Rückstand entspricht nahezu der Formel, $C_mH_{2m}N_2O_4$, wo m = 8,5, ähnlich wie beim Albumin. Der Unterschied von letzterem tritt aber mehr hervor, wenn man die näheren Bestandtheile des Niederschlages bestimmt. Derselbe bestand in 100 g aus: 3 g Tyrosin, 31 g $C_{10}H_{20}N_2O_4$ und Valeriansäure-Leucin, ($C_5H_{11}NO_2$), 15 g $C_9H_{18}N_2O_4$ und 51 g $C_7H_{14}N_2O_4$ und Alanin, ($C_3H_7NO_2$). Man erhält also aus Legumin einen Ueberschuss der Glykoproteïne $C_7H_{14}N_2O_4$ und $C_{10}H_{20}N_2O_4$, während das Glykoproteïn $C_8H_{18}N_2O_4$, welches beim Albumin überwiegt, hier mehr zurückbleibt. (C. r. **90**. 1080—81. [3.*] Mai. Paris. Schützenberger's Laboratorium.)

W. Kelbe, Zur *Kenntniss der Abietinsäure*. Aus dem rohen Harzöle durch Waschen mit Natronlauge und Abscheidung mittels Salzsäure erhalten: $C_{44}H_{64}O_5$, trikline Krystalle, gemessen von **Wulf**, Schmelzp. 165°. (Ber. Chem. Ges. **13**. 888—91. 10. Mai. [April.] Karlsruhe.)

M. M. P. Muir, Ueber das *ätherische Salbeiöl*. Die Zusammensetzung desselben varriirt mit dem Alter. Frisch destillirt enthält es wenig *Salviol*, *Campher* und *Cedren*, die namentlich die beiden ersteren, nehmen mit dem Alter zu. Das aus englischem Salbei gewonnene Oel enthält viel Cedren, Siedep. 260°, geringe Mengen des Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$ und Spuren oxydirter Verbindungen. Das Terpen des Salbeiöles ist identisch mit dem aus französischem Terpentinöle; wahrscheinlich findet sich darin auch ein isomeres Terpen, Siedep. 171°. Das Salviol hat die Formel $C_{10}H_{18}O$, nicht $C_{10}H_{16}O$. Mit Chromsäure oder verdünnter Salpetersäure oxydirt giebt es Campher, Schmelzp. 174°, nebst Oxalund Essigsäure. Bei der Destillation wird das Salviol unter Bildung von Wasser und $C_{10}H_{16}$ zersetzt, aus welchem im Sonnenlichte und bei Gegenwart von Luft nach längerer Zeit Salviol und Campher wird. Die Einwirkung von P_2O_5-Anhydrid auf Salviol giebt polymere $C_{10}H_{16}$ (eins siedend bei 171°), einen Kohlenwasserstoff der Benzolreihe, siedend bei 130°, und ein Paraffin, siedend zwischen 170°—180°, aber kein Cymol. Durch PCl₅ wird bei höherer Temperatur ein Chlorderivat gebildet, welches sich bei der Destillation in ein $C_{10}H_{16}$ (Siedep. 157°) und wahrscheinlich in das oben erwähnte Paraffin zersetzt. Brom wirkt energisch auf Salviol unter Entwickelung von H und Verkohlung. Ein bromirtes Oel kann abgeschieden werden und unter gewissen Bedingungen auch eine kleine Menge Campher, Schmelzp. 174°. Campher entsteht namentlich aus der Fraction des Oeles 205°—208°; er ist in Salviol theilweise löslich, scheidet sich aber beim Abkühlen auf —15° aus. Der Salbeicampher schmilzt bei 174°, siedet bei 205°. In chemischer Hinsicht scheint er mit dem Laurineencampher identisch zu sein; er ist optisch inactiv. Bei Discussion seiner Resultate spricht der Vf. die Ansicht aus, dass die Camphergruppe ein Glied zwischen der „geschlossenen Kette" und der Reihe $C_{10}H_{16}$ ist, gerade so wie letztere ein Glied zwischen der Fettreihe und der geschlossenen Kette sei. (Chem. News **41**. 14. [6.*] Mai. London. Chem. Soc.)

A. Terreil und **A. Wolff**. Ueber das *Harz des Palisanderholzes*. Dies lässt sich durch Alkohol leicht ausziehen, und manche Hölzer enthalten davon bis 35 p. c. Es ist glänzend schwarz mit braunem Reflex, glasigem Bruche und balsamischem Geruche; spec. Gew. 1,2662 bei + 15°, Schmelzp. gegen 95°; leicht löslich in Alkohol, weniger löslich in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Kalium-Natronlauge, daraus durch Säuren als braune Flocken wieder fällbar. Erhitzt man die Lösungen, so entwickeln sie eine flüchtige Substanz, deren Geruch zugleich an Bittermandelöl und Weissdornblüthe erinnert. Durch Salpetersäure wird das Harz in eine in feinen, warzenförmig vereinigten orangegelben Nadeln krystallisirende Säure umgewandelt. Beim Erhitzen entwickelt es weisse Dämpfe von angenehmem an Benzoë erinnerndem Geruche, ohne dass jedoch Benzoësäure krystallisirte; weiterhin entwickeln sich ein ätheri-

Oel und theerige Substanzen. Die Elementaranalyse ergab 68,30—68,25 C, 5,81—5,76 H, 25,89—25,99 O., woraus sich die Formel, $C_{21}H_{21}O_6$ berechnen lässt. Der Niederschlag, welcher durch eine alkoholische Lösung von Bleiacetat in der alkoholischen Lösung des Harzes hervorgebracht wird, enthält 23 p. c. PbO, und der Barytniederschlag aus der Kaliseife durch Chlorbarium erhält, 20 p. c. BaO. Diese Zahlen entsprechen annähernd obiger Formel. — Aus den Alkoholextracten anderer Farbhölzer haben die Vff. ähnliche Harze erhalten. (Bull. Par. [N. S.] **33**. 435—36. 5. Mai. Paris. Soc. Chim.)

M. Issleib, Ueber *Hopfenbitter und Hopfenharz*. Aus den Resultaten der Arbeit ergiebt sich die Anwesenheit eines eigenthümlichen Bitterstoffes im Hopfen und im Lupulin. Derselbe wird durch Säuren gespalten; da indess hierbei kein Zucker auftritt, muss der Bitterstoff zu den Pseudoglykosiden gestellt werden.

Die Spaltung erfolgt nach der Gleichung:

$$2C_{29}H_{46}O_{10} + 3H_2O = C_{10}H_{16}O_4 + C_{48}H_{82}O_{19}.$$

Das durch Spaltung des Hopfenbitters erhaltene *Lupuliretin* steht zu dem Harze und dem ätherischen Hopfenöle in Beziehung. Vom Hopfenharze unterscheidet es sich durch H_2O;

$$\underset{\text{Hopfenharz.}}{C_{10}H_{14}O_3} + H_2O = \underset{\text{Lupuliretin.}}{C_{10}H_{16}O_4}$$

Das Hopfenharz kann man sich wie folgt aus dem ätherischen Hopfenöle entstanden denken:

$$\underset{\text{Aetherisches Hopfenöl.}}{C_{10}H_{18}O} + O_4 = \underset{\text{Hopfenharz.}}{C_{10}H_{14}O_3} + 2H_2O.$$

Der in Aether unlösliche Körper ist ein einfaches Oxydationsproduct des Hopfenöles, denn:

$$\underset{\text{Aetherisches Hopfenöl.}}{C_{10}H_{18}O} + 5O = \underset{\text{In Aether unlösl. Körper.}}{C_{10}H_{18}O_6}$$

Doch steht der in Aether unlösliche Körper auch zum Hopfenharz in einer gewissen Beziehung, so dass die Annahme gestattet ist, dass bei der Oxydation des ätherischen Hopfenöles zuerst Harz, später, bei weiter gehender Oxydation, der noch Wasserstoff und Sauerstoff reichere in Aether unlösliche Körper entsteht. (Arch. Pharm. [3.] **16**. 345 bis 63. Mitte Mai. Jena. Reichardt's Labor.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

G. Hüfner, Zur *Abwehr*, bezügl. einer Bemerkung Nasse's über die Aufsuchung eines Unterschiedes in dem Gehalte der beiden Blutarten an *Hämoglobin*. (Z. f. physiol. Ch. **4**. 137—38. 2. März. [8. Jan.] Tübingen.)

L. Brieger, Zur Kenntniss der *Kynurensäure*. Vf. hat die von Baumann durch Zusatz von Bromwasser zu Lösungen von Kynurensäure erhaltene gelbe Substanz untersucht. Dieselbe entsteht unter CO_2-Abspaltung und hat, wenn man sie durch Erwärmen darstellt, bis die CO_2-Entwickelung aufgehört hat, die Zusammensetzung $C_9H_5Br_4NO$. Ein Br-Atom von den vieren ist darin sehr locker gebunden. Kocht man das Product mit Alkohol, so löst es sich mit gelber Farbe unter Entweichen von Aethylbromid und HBr, während die gelbe Farbe verschwindet. Aus der Lösung scheiden sich nach theilweisem Verdunsten weisse Nadeln von *Tribromkynurin*, $C_9H_4Br_3NO$ ab, welches sich auch direct durch Bromiren des Kynurins erhalten lässt. — Mit Salzsäure giebt die Kynurensäure eine Verbindung, die sich durch Wasser leicht wieder zerlegen lässt. (Z. f. physiol. Chem. **4**. 89—92. März. Berlin. Physiol. Inst.)

L. Brieger, Ueber die *flüchtigen Phenole, deren Aetherschwefelsäuren im menschlichen Harne vorkommen*. Durch Verarbeitung von vielen hundert Litern Harn wurde festgestellt, dass die Hauptmenge der flüchtigen Phenole des menschlichen Harns aus *Parakresol* besteht; *Phenol* kommt darin nur in geringer Menge, und *Orthokresol* wahrscheinlich nur in Spuren vor. — Bei der Destillation des an die Phenole gebundenen Kali gingen ölige Tropfen über, deren Verhalten Vf. beschreibt (s. Orig.), ohne über die Natur etwas Bestimmtes auszusagen. (Z. f. physiol. Chem. **4**. 204—8. 5. Mai. [10. April.] Berlin.)

E. Salkowski, Die *reducirende Substanz des Benzoësäureharns*. Vf. hat schon vor einigen Jahren auf die reducirenden Eigenschaften des Harns nach Fütterung mit benzoësaurem Natron bei Kaninchen aufmerksam gemacht. Dasselbe gilt auch für menschlichen Harn und Hundeharn. Die reducirende Substanz geht aus angesäuertem Harn nur wenig in Aether über, dagegen in alkoholhaltigen Aether und Essigäther. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich und dadurch von Hippursäure und Benzoësäure zu trennen, die Lösungen reagiren sauer. Weder die Säure noch das Bariumsalz konnte bisher krystallisirt erhalten werden. Das letztere, das Vf. allerdings bisher nur in der Quantität von einigen Gramm erhalten hat, enthielt 30,7 p. c. Barium; es ist unlöslich in absolutem Alkohole, äusserst

leicht löslich in Wasser, die Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Fällung. Die Säure ist chlorhaltig. Der Chlorgehalt des Bariumsalzes, durch Verbrennen mit Soda und Salpeter bestimmt, beträgt freilich nur 1,6 p. c. (das Salz ist natürlich frei von Chloriden, und eine Verwechslung von Chlorsilber mit Cyansilber durch die angewendete Methode ausgeschlossen). Der Chlorgehalt ist besonders von Interesse in Hinsicht auf die in des Vf.s Laboratorium ausgeführten Untersuchungen von Steinauer, dem es gelang, eine stark chlorhaltige Substanz aus normalem Harn zu isoliren (Arch. f. Physiol. 1879). Die Säure ist ferner stickstoffhaltig und unzweifelhaft eine aromatische (Nitrobenzolreaction). Die mit Natronhydrat stark übersättigte Lösung hält Kupferoxydhydrat in Lösung, reducirt jedoch beim Erwärmen nur schwach, dagegen giebt sie einen schönen Silberspiegel beim Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung. Man darf wohl vermuthen, dass auch hier eine glykosidartige Verbindung vorliegt, doch ist es bisher nicht gelungen, einen zuckerartigen Paarling abzuspalten. Ein wesentliches Hinderniss für die Untersuchung liegt darin, dass die bisher angewendeten Methoden immer nur sehr kleine Mengen Substanz geliefert haben. (Z. f. physiol. Chem. **4.** 135—36. 2. März. [23. Dec.] Berlin.)

Sotnischewsky, *Glycerinphosphorsäure im normalen menschlichen Harn.* Klüpfel u. Th. Fehling haben das Vorkommen von Phosphorsäure in organischer Verbindung im normalen Harne constatirt, aber der Nachweis des Glycerins wurde nicht geführt. Mr... erhielt, als er darnach suchte, ein negatives Resultat. (Verh. d. Physiol. Ges. Berlin. 187..) Vf. fällte aus 10 l Harn die Phosphorsäure durch Kalkmilch und Chlorcalcium aus, versetzte das Filtrat mit Schwefelsäure, kochte und fügte nach dem Abkühlen Ammoniak und Magnesiamischung zu. Nach einigen Tagen hatten sich Krystalle von phosphorsaurer Ammon-Magnesia abgesetzt, deren Phosphorsäure also im gepaarten Zustande im Harne vorhanden gewesen sein musste. In der abfiltrirten Flüssigkeit liess sich Glycerin als organischer Paarling nachweisen. Vf. nimmt daher die Glycerinphosphorsäure als constanten Harnbestandtheil an. (Z. f. physiol. Chem. **4.** 214—16. 5. Mai. [15. April.] Strassburg.)

Erwin Herter, Ueber *Pankreassecret vom Menschen.* Bei einem 47 jährigen Manne hatte ein Carcinom des Duodenum die gemeinschaftliche Mündung das Ductus choledochus und des Ductus Wirsungianus verengt und dadurch eine Stauung des pankreatischen Saftes veranlasst. Auf diese Weise konnte Vf. 2 g desselben gewinnen, welche er zu einer Untersuchung benutzte. Der Saft war fast ganz klar, schwach gelblich gefärbt, ziemlich leicht beweglich, geruchlos, nicht fadenziehend, stark alkalisch, erwies sich als stark diastatisches Ferment (Stärke wurde sehr rasch in Zucker umgewandelt), bewirkte gute Emulgirung und schnelle Spaltung von Fett, und auch die Trypsin-Wirkung (Bildung von Globulin und Pepton aus Fibrin) war ebenfalls sicher nachzuweisen. Das Secret, mit Natronlauge versetzt, löste reichlich Kupferoxyd mit violetter Farbe (Peptonreaction); beim Kochen trat keine Reduction ein (Abwesenheit von Zucker). Die Flüssigkeit trübte sich nicht beim Kochen, auch nicht nach vorsichtigem Zusatze von sehr verdünnter Essigsäure; der aus der neutralisirten Flüssigkeit durch Alkohol gefällte faserig flockige Niederschlag löste sich nach 8 tägigem Stehen unter Alkohol vollständig in Wasser; diese Lösung blieb beim Erhitzen vollkommen klar, auch nach Zusatz von Essigsäure; die Flüssigkeit war also eiweissfrei. (Es ist möglich, dass ursprünglich etwa vorhandenes Albumin nachträglich von dem Trypsin des Secretes verdaut worden war.) Die Asche war reich an phosphorsaurem Alkali. Die quantitative Prüfung ergab: 11,5 p. m. Pepton und Ferment, 6,4 in Alkohol lösliche organische Stoffe, 17,9 Summe der organischen Stoffe, 6,2 Asche, 24,1 feste Bestandtheile.

Vf. knüpft hieran eine kurze Mittheilung über den Inhalt zweier *Cysten in einem menschlichen Pankreas.* I. 14,9 p. m. organische Stoffe, 9,2 p. m. Asche; II. 15,1 p. m. organische Stoffe, 8,7 p. m. Asche. Beide Flüssigkeiten zeigten geringe diastatische Wirkung, I. ($^1/_2$ ccm) bildete bei 40° in 6 Minuten nachweisbare Mengen von Wasser, II. erst nach 30 Minuten. Emulgirung und Spaltung von Fett sowie tryptische Einwirkung auf Fibrin fehlten. Aus dem leicht erweiterten Ductus Wirsungianus, welcher mit den beiden Cysten nicht in nachweisbarem Zusammenhange stand, konnten wenige Tropfen Pankreassecret entnommen werden. Hierin fand sich Diastase aber kein Trypsin; auch Fettspaltung und Emulsionsbildung konnte nicht constatirt werden. Die für das Pankreas charakteristischen Fermente — diastatisches Ferment findet sich bekanntlich im Körper weit verbreitet — schienen somit auch hier zu fehlen; dem entsprechend hatte die anatomische Untersuchung eine vollkommene Atrophie des Drüsengewebes ergeben. (Z. f. physiol. Chem. **4.** 160—164. 2. März. [9. Febr.] Strassburg.)

H. C. Bowie, Ueber den *Eiweissbedarf eines mittleren Arbeiters.* Verf. wendet sich gegen die Ausführung Benecke's, wonach Voit's Zahlen für den Eiweissbedarf von 118 g pro Tag zu hoch, und auch die individuellen Schwankungen sehr gross seien. Es muss in dieser Beziehung auf das Original verwiesen werden. Er theilt 14 Harnstoff- und Stickstoffbestimmungen bei 8 Männern verschiedenen Alters mit, die in Beziehung auf ihre gewohnheitsmässige Ernährung keinerlei Beschränkung unterworfen waren. Von diesen nahmen nach Ausweis der N-Bestimmung im Harn 4 mehr als 118 g Eiweiss auf, darunter ...

einer bei einem Gewichte von 64 k; zwei der Männer von einem Gewichte von 64—72 k erreichten die Zahl nahezu, zwei von einem Gewichte von 60 und 63 k blieben darunter, indem sie nur 92 und 97 g Eiweiss verbrauchten. Dieses letztere Resultat ist in Uebereinstimmung mit der Angabe von Benecke, nach welcher ein Mann von 62,5 k 94 g Eiweiss in seiner Nahrung nöthig hat; doch wären diese beiden Personen nicht im Stande gewesen, die Arbeit eines mittleren Arbeiters zu leisten. Einem derselben (I.), sowie einem Manne, der bei 74 k Körpergewicht 121 g Eiweiss brauchte (II.), gab Verf. eine gemischte Kost, deren N-Gehalt 12,57 g betrug. I. schied mit Harn 10,4 N aus, dazu rechnet B. als durch den Koth ausgeschieden 2,3 g, im Ganzen also 12,7 g. I. reichte also mit dem Eiweissgehalte dieser Nahrung fast aus. II. dagegen schied (mit dem Harn) 14,4 + 2,3 = 16,7 N aus, entsprechend 108 g Eiweiss; für diesen war also der N-Gehalt der Nahrung unzureichend. Ebenso reichte ein nicht arbeitender Soldat von 22 Jahren und 63,8 k mit 86,3 g Eiweiss bei weitem nicht aus. Verf. führt noch eine Reihe von Zahlen aus früheren Versuchen von Rubner an und bleibt demnach dabei stehen, dass man für einen mittleren Arbeiter nicht weniger als 118 g Eiweiss (bei 56 Fett und 500 Kohlehydrat) als Kostmaas annehmen dürfe, keineswegs sei aber damit gesagt, dass dieses Kostmaas nicht unter Umständen zu hoch, unter Umständen auch zu niedrig sein kann. (Z. für Biolog. **15**. 459; Med. Centralbl. **18**. 375. Mitte Mai.)

Maria Ekunina, Ueber die *saure Reaction der thierischen Gewebe nach dem Tode*. Die postmortale saure Reaction der Gewebe ist die Folge der sofort nach dem Tode eintretenden Zersetzung der Gewebesäfte durch die Spaltpilze. Es treten dabei zuerst flüchtige Fettsäuren auf, welche von der beginnenden Zersetzung des Eiweisses herrühren; sehr bald gesellen sich die von Glykogen herstammenden beiden Milchsäuren hinzu. Je reicher das Gewebe an Kohlehydraten ist, um so länger erhält sich die saure Reaction desselben nach dem Tode; so namentlich Leber, Muskel, Lunge. Am kürzesten und relativ am schwächsten ist die saure Reaction keim Pankreas; in den späteren Stunden der Fäulniss bei der Bruttemperatur (20—40 Stunden nach dem Tode) verschwinden die Milchsäuren, und statt deren tritt Bernsteinsäure auf. Früher oder später geht ausnahmslos bei allen Geweben die saure Reaction in alkalische über, indem nunmehr vorwiegend die Zersetzung des Eiweisses und die Bildung von viel Ammoniak eintritt. (Journ. pr. Chem. [N. F.] **21**. 478—88. 19. Mai. Bern, Nencki's Lab.)

E. Salkowski, Weitere *Beiträge zur Theorie der Harnstoffbildung*. Verhalten des *Glykokolls, Sarkosins und Alanins im Thierkörper*. Forts. v. S. 86. Durch Fütterungsversuche an Hunden sind neue Beweise dafür beigebracht, dass das mit der Nahrung eingenommene Glykokoll zum grössten Theile in Harnstoff übergeht und zum kleineren Theile unverändert ausgeschieden wird. Das Sarkosin verhält sich im wesentlichen gleich, nur ist der unverändert ausgeschiedene Theil etwas grösser. Neben dem Harnstoffe scheint aus dem Sarkosin auch etwas Methyl-Hydantoin zu entstehen; mit aller Bestimmtheit hat sich der Nachweis dafür nicht führen lassen. Versuche an Kaninchen ergaben für Glykokoll und Sarkosin das gleiche Resultat. Auch Alanin wurde zum grössten Theile als Harnstoff, zum kleineren ($^1/_7$—$^1/_6$) unverändert ausgeschieden. Auf die Erörterungen, die Vf. an diese Versuche bezüglich der Theorie der Harnstoffbildung knüpft, sei verwiesen. (Z. f. physik. Chem. **4**. 100—32. 2. März. [23. Dec. 1879.) Berlin, Pathol. Inst.)

M. Nencki, Zur *Abwehr*. Unter dieser Ueberschrift macht Vf. verschiedene Bemerkungen zu gewissen Ausstellungen, welche E. Salkowski in der vorstehend citirten Arbeit über frühere Untersuchungen von Schultzen und Nencki gemacht hat. (Z. f. physiolog. Chem. **4**. 190—92. 5. Mai. [11. März.] Bern.)

Adolf Schmidt-Mühlheim, Beiträge zur *Physiologie des Peptons und seiner physiologischen Bedeutung*. Bei hungernden Hunden wird weder im Chylus noch im Blute Pepton gefunden; nach Fütterung mit Pepton, resp. mit Fleisch und Fibrin tritt es im Blute auf, fehlt aber im Chylus. Mengenunterschiede im Pfortader- und Carotidenblute wurden nicht beobachtet. Nach Injectionen von Lösungen in die Halsvenen lässt sich das Pepton nur kurze Zeit nachweisen; 16 Minuten nachher ist in Blutproben jede Peptonreaction verschwunden. Im circulirenden Blute hebt es die Gerinnungsfähigkeit auf, dieselbe erscheint erst wieder mit Eintritt der Fäulniss oder auf Zusatz von Schmidt'schem Fibrinferment. In Dosen von 10 g wirkt es, in die Säftmasse eingespritzt, bei Hunden tödtlich. — Das Witte'sche Pepton enthält einen mit kalter Salpetersäure fällbaren Eiweisskörper, welcher „*Propepton*“ genannt und für identisch mit dem Meissner'schen Parapepton gehalten wird. (Arch. f. An. u. Phys. 1880. 33—57; Ber. Chem. Ges. **13**. 934—35. Mai.)

Thibaut, *Harnstoffausscheidung nach Phosphorvergiftung*. (C. r. **90**. 1173—1175. 17.*] Mai.)

B. Bunge, Ueber die *Wirkungen des Cyans auf den thierischen Organismus*. (Arch. exp. Path. **12**. 41; Med. C.-Bl. **18**. 413—14; Ende Mai. Dorpat.)

A. Müntz, Ueber den *Einfluss der Fettmästung auf die Constitution der in den Geweben der Thiere enthaltenen Fette*. V[illegible] [illegible]n früheren Beobachtern aufgefundene Thatsache,

dass das Fett fetter Thiere immer weniger consistent ist als das magerer, durch neue Versuche bestätigt. (C. r. **90**. 1175—77. [17.*] Mai.)

Heinrich Struve, Ueber das *Wickersheimer'sche Verfahren zur Conservirung von Leichen*. Statt der W.'schen Lösung (S. 47), in welcher der Alaun völlig überflüssig und störend ist, da er ausgefällt wird, empfiehlt Verf. folgende Mischung: 55,45 p. c. Wasser, 37,70 Glycerin, 4,43 Methylalkohol, 1,34 schwefelsaures Kali, 0,46 Kochsalz, 0,23 Salpeter und 0,39 arsenige Säure. (Arch. Pharm. [3.] 16. 322—31. Mai. Tiflis.)

Oscar Jacobsen, Ueber die *Wickersheimer'sche Conservirungsflüssigkeit*. Aus demselben Grunde wie Struve (s. vor. Notiz) ändert Vf. die Vorschrift folgendermassen ab: 20 g arsenige Säure, 14 kohlensaures Kali, 12 Salpeter, 25 Kochsalz, 18,5 schwefelsaure Kali, 3 l Wasser; zu 10 l dieser Lösung 4 l Glycerin u. 1 l Methylalkohol. — Seit einiger Zeit werden von der Firma Paetz und Flohr statt einer zwei W.'sche Flüssigkeiten in den Handel gebracht, eine zum Injiciren (A) und eine zum Hineinlegen (B), für deren Bereitung Vf. auf Grund einer Analyse folgende Vorschriften giebt: A. 16 arsenige Säure, 80 Chlornatrium, 200 schwefels. Kali, 25 salpeters. Kali, 20 kohlens. Kali, 10 l Wasser, 4 l Glycerin, $^3/_4$ l Methylalkohol. B. 12 g As_2O_3, 60 NaCl, 150 schwefels., 18 salpeters. Kali, 15 kohlens. Kali, 10 l Wasser, 4 l Glycerin, $^1/_2$ l Methylalkohol. (Arch. Pharm. [3.] 16. 332—36. Mai. Rostock.)

Sotnischewsky, Ueber die *Zusammensetzung des Lungengewebes bei croupöser Pneumonie*. Vf. untersuchte Lungen bei croupöser Pneumonie, und zwar im Stadium der rothen Hepatisation, also zu der Zeit, wo das Exsudat einer weiteren Umwandlung noch nicht unterworfen ist. Die hepatisirte Lunge wurde fein zerrieben, mit kaltem Wasser gut extrahirt und abgepresst. Der Rückstand wurde dann in vier Theile getheilt, welche man bez. mit Kochsalzlösung, Salzsäure, Kalkwasser und Alkohol extrahirte. Im Wasserextracte wurde ein Eiweisskörper von niedrigem Coagulationspunkte, 54—55° (in normaler Lunge fand sich derselbe nicht, ebensowenig im Zustande der grauen Hepatisation bei weiter fortgeschrittener Pneumonie), ferner *Leucin*, *Tyrosin*, *Xanthin*, *Taurin* und ziemlich viel *Glykogen* gefunden; das Kochsalzextract ergab etwas Myosin; das Salzsäureextract diente zur quantitativen Bestimmung der Eiweissstoffe, wobei sich 17,02 p. c. des festen Rückstandes ergab; das Kalkwasserextract ergab die Abwesenheit von *Mucin*, und im Alkoholextracte waren namentlich Seifen und *Cholestearin*. Letzteres wurde auch mittels Aether aus dem Rückstande des Salzsäureextractes extrahirt, und endlich ergaben das Wasser-, Kochsalz- und Kalkmilchextract starke Reaction auf *Pepton*. (Z. f. phys. Ch. **4**. 217—21 5. Mai. [15. April.] Strassburg.)

Th. Weyl und **B. v. Anrep**, Ueber die *Ausscheidung der Hippursäure und Benzoësäure während des Fiebers*. Die Resultate sind folgende: 1. Ein normales Kaninchen scheidet bei Ernährung mit Milch und Hafer Hippursäure, meist auch freie Benzoësäure aus. 2. Während des Fiebers scheidet ein Kaninchen mehr freie Benzoësäure, weniger Hippursäure aus, als während des normalen Zustandes. 3. Der Grund für die unter Nr. 2 mitgetheilten Thatsachen kann nicht allein auf einem Mangel an Glykokoll beruhen. 4. Während des Fiebers producirt das Kaninchen wahrscheinlich nicht mehr Benzoësäure, als während des normalen Zustandes. Die unter Nr. 2 angegebenen Thatsachen beruhen also nur auf einer veränderten Vertheilung der Benzoësäure. 5. Ein normaler Hund scheidet bei Eiweiss- (Fleisch-) + Fett- (Speck-) Nahrung stets Hippursäure, meist auch geringe Mengen freier Benzoësäure aus. 6. Während des Fiebers nimmt die Ausscheidung der Hippursäure beim Hunde ab. 7. Ein normaler Hund scheidet bei Ernährung mit Eiweiss + Fett den grössten Theil eingeführter Benzoësäure als Hippursäure aus. Während des Fiebers wird ein grösserer Theil der eingeführten Benzoësäure in Form von freier Benzoësäure ausgeschieden, als während des normalen Zustandes. (Z. f. physiol. Chem. **4**. 169—89. 5. Mai. [4. Febr.] Erlangen, Phys. Inst.)

Uffelmann, Ueber *Flaschenbouillon*. 250—500 g klein geschnittenes Fleisch bringt man ohne jeglichen Zusatz in eine Flasche, korkt diese leicht zu, stellt sie in ein Gefäss mit warmem Wasser, erhitzt dieses langsam und erhält es 35—45 Min. hindurch nahe dem Siedepunkte. Nimmt man nun die Flasche wieder heraus, so findet man in ihr eine gelbliche oder bräunliche Brühe; dies ist die sogen. Flaschenbouillon, welche man von dem Fleische einfach abgiesst und ungeseiht verabfolgt. 100 Thle. so bereiteter Rindfleischflaschenbouillon enthalten 1,73 Thle. Salze und 5,53 Thle. organ. Substanz, und in letzterer 2,69 Thle. sogen. Extractivstoffe und 1,84 Thle. Proteïn und Leim; die Salze selbst sind vorwiegend Kalisalze. Hiernach ist also die Rindfleischbouillon mehr als eine einfache Fleischextractsolution, da sie ausser Extractivstoffen und Salzen auch reichlich Proteïnstoffe enthält. Dadurch wird sie ungleich werthvoller, freilich auch weniger haltbar, so dass sie jeden Tag frisch bereitet werden muss. Die von Kalbfleisch in derselben Weise gewonnene Bouillon ist reicher an Leimsubstanz, ärmer hingegen an Proteïn, Extractivstoffen und Salzen. Sie enthält in 100 Thln. 1,58 Thle. Salze und 5,77 Thle. organische Substanz, wovon 2,95 Thle. Extractivstoffe. 1,95 Thle. Leim und 0,87 Thle. Proteïn sind. Die Flaschen-

bouillon findet Verwendung in der Kinderheilkunde. (Arch. f. Kinderheilk.; Pharm. C.-H. **21**. 174. Mai.)

Lucy Halcrow und **E. Frankland**, Ueber die *Einwirkung von Luft auf organische Substanz im Wasser.* Ein Vortrag FRANKLAND's, anknüpfend an TIDY's Analysen Londoner Flusswässer (S. 280), mit sich daran schliessender langer Discussion. (Chem. N. **71**. 245 bis 248. 28. [20.*] Mai. London, Chem. Soc.)

Grehant, *Versuche mit einem Ofen ohne Rohr.* Verf. brachte in ein Zimmer von 45 cbm Rauminhalt einen Ofen, welcher mit einem Wasserbade versehen war und in welchem 2 k Holzkohlen entzündet wurden. Ausserdem war in diesem Zimmer ein Drahtkäfig mit einem 12,5 k schweren Hunde 1 m entfernt von dem Ofen aufgestellt und in gleicher Entfernung auf der entgegengesetzten Seite die Mündung eines mit einem ausserhalb stehenden Aspirator verbundenen Gummirohres befestigt, welche es ermöglichte, das in Frage kommende Gas für die Analyse zu erlangen. Der durch ein Fenster in der Thüre beobachtete Hund bekam 2 Stunden nach Beginn des Experimentes Erbrechen und sank um, ohne wieder aufstehen zu können. Man analysirte nun 4 l 800 ccm der Zimmerluft und fand, dass sie $^1/_{102}$ Kohlensäure und $^1/_{500}$ Kohlenoxyd enthielt; 3 Stunden 15 Minuten nach Beginn des Versuches entnahm man Blut aus der Jugularvene des Hundes und fand mit dem Spectroskope die 2 Absorptionslinien des Hämoglobins, welche auf Zusatz von Schwefelammonium beharrten, als Beweis, dass das Blut oxycarbonirt war. Zwei Tage später wurde derselbe Versuch wiederholt; man entnahm diesmal die Blutprobe der Jugularvene auf der Herzseite, als bereits nach $2^1/_2$ Stunden die Vergiftungserscheinungen bei dem Hunde eingetreten waren.

Das Absorptionsvermögen für Sauerstoff ist bei normalem Blute 23,2, d. h. 100 ccm Blut absorbirten 23,2 ccm trocknen Sauerstoffes bei 0° und 760 mm Barometerhöhe. Das Absorptionsvermögen der zweiten Blutprobe war 12,4; also 23,2—12,4 = 10,8 Kohlenoxyd, welche sich mit 100 ccm Blut verbunden hatten. Durch Verjagen des Kohlenoxydes aus dem Blute durch kochende Essigsäure wurde die naheliegende Zahl von 10,2 Kohlenoxyd in 100 ccm Blut gefunden. Der Vf. glaubt hiermit bewiesen zu haben, dass die Heizungsweise mit Oefen ohne Rohr zu verwerfen ist. (L'Union pharm. **21**. 20; Arch. Pharm. [3] 368—69. Mitte Mai.)

8. Technische Chemie.

Badoureau, Zur *Metallurgie des Nickels.* (Ann. des Mines **12**. 237; Polyt. Journ. **236**. 330—34.)

F. Stolba, *Untersuchung eines Zahnkittes.* Derselbe bestand aus einem Pulver, welches vor dem Gebrauche mit einer zugehörigen Flüssigkeit angemacht, bald sehr erhärtet. Die Flüssigkeit erwies sich als eine Lösung von Phosphorsäure, das Pulver als unreines Zinkoxyd. Letzteres besass eine so hohe Dichte, wie sie dem gewöhnlichen Zinkoxyd nicht zukommt; auch eignet sich gewöhnliches Zinkoxyd für den gleichen Zweck nicht. Vergleichende Versuche lehrten, dass es durch Glühen von Zinknitrat dargestellt sei. (Listy chem. **4**. 236. Prag, Mai.)

M. Delbrück, *Chemische Zusammensetzung des Roggens und die Presshefenfabrication.* (Polyt. Journ. **236**. 311—12. Mitte Mai.)

V. Th. Magerstein, *Gewinnung von Weingeist aus gemischten Maischen.* Vf. beschreibt ein Verfahren der Alkoholgewinnung aus Kartoffelrübe-Maischen, wie es zu Buchsdorf (Schlesien) geübt wird. (Listy chem. **4**. 240—42. Mai.)

Victor Griessmayer, Rundschau auf dem *Gebiete der Bierbrauerei: Einfluss der Lüftung auf die Vergährung der Würzen*, von **Emil Chr. Hansen**. (Polyt. Journ. **236**. 310—11. Mitte Mai.)

Godefroy, *Condensirte Ziegenmilch.* Vf. hat die von den Gebrüdern SIGMOND in Klausenburg neuerdings in den Handel gebrachte condensirte Ziegenmilch untersucht; er fand in 100 Thln. derselben 20,98 Wasser, 15,72 Milchzucker, 26,71 Rohrzucker, 16,95 Fettstoffe (äther. Extract), 17,20 Caseïn (Eiweissstoff), 2,64 Milchsalze (Aschengehalt). Der Geschmack des Präparates ist ein nur ein klein wenig verschiedener von dem der condensirten Kuhmilch, aber doch ein sehr angenehmer und durchaus nicht an den widerlichen Geschmack mancher Ziegenmilch erinnernder. Beim Verdünnen mit der 3- bis 5fachen Menge Wassers erhält man eine gute Milch, die sich von der guten gewöhnlichen Kuhmilch nur durch ihren süsseren Geschmack unterscheidet. (Z. d. öst. Apoth.-Ver. 1880. Nr. 8; Arch. Pharm. [3.] 16. 366. Mitte Mai.)

R. Nietzky, *Rückblick auf die Fortschritte der Theerfarben-Industrie in den letzten zehn Jahren.* (Chem. Ind. 1880. Nr. 3; Pharm. Centralh. **21**. 163—66. Mai. Biebrich.)

Arthur Meyer, Ueber *Verfälschung des Safrans.* Die Verfälschungsmittel des Safrans lassen sich in 3 Gruppen eintheilen, deren erste diejenigen umfasst, welche aus Fleischfasern und Pflanzentheilen bestehen, die dem Safran ähnlich sind, deren zweite die zur directen Beschwerung des sonst reinen Safrans benützten Substanzen einschliesst, während die letzte von den Surrogaten gebildet wird, die aus besonders hergerichteten, noch künst-

lich beschwerten safranähnlichen Dingen bestehen. Zur ersten Kategorie gehören, wie schon erwähnt, die Fleischfaser, die schon seit alten Zeiten zur Verfälschung des Safrans benutzt wird, ferner die Zungenblüthchen von Calendula officinalis und Carthamus tinctorius, die Narben von Crocus vernus und andere Blüthen oder Blüthentheilchen, die sämmtlich safranartig nachgefärbt werden.

Zur zweiten Abtheilung gehören der Zuckersyrup, der Stärkezucker, das Glycerin, dann Kreide, Smirgel, Gyps, Schwerspath etc., welch letzteren Stoff man entsprechend färbt und in den mit Syrup etc. getränkten Safran einstreut.

Die Surrogate der dritten Kategorie sind es, welche in neuester Zeit hauptsächlich zur Verfälschung benutzt werden. Sie vereinigen alle Vorzüge in sich, die man an ein gutes Fälschungsmittel machen kann; sie sind billig, schwer, dem Safran ähnlich, und lassen sich der reinen Waare leicht beimischen. G. Harling fand Grashälmchen oder andere vegetabilische Fasern, welche mit einer Schicht roth gefärbten kohlensauren Kalkes, der durch irgend ein Bindemittel zusammengehalten wurde, umgeben war, als Verfälschungsmaterial (25—38$^1/_3$ p. c.) zugesetzt. Eben in diese dritte Kategorie gehört auch das Verfälschungsmaterial, über welches Vf. berichtet. Der verfälschte Safran zeichnete sich durch guten Geruch und schöne Farbe aus, und bestach auf den ersten Blick ungemein. Beim Einzeldurchmustern einer kleinen Partie der Narben fanden sich jedoch feurig rothe, biegsame Fäden, die entschieden kein Safran waren. Das Surrogat wurde sorgfältig aus dem Safran ausgelassen: 1 g Safran enthielt 485 mg Surrogat, und 1 g des reinen ausgelesenen Safrans wog nach dem Trocknen bei 80° C. 86 cg, enthielt also 14 p. c. Wasser, während 1 g des Surrogates nach dem Trocknen 92 cg wog, also nur 8 p. c. Wasser enthielt. So stellte sich der Gehalt an trocknem Surrogat, auf lufttrocknen Safran bezogen, auf 50 p. c. Das Surrogat war nach dem Trocknen so brüchig wie der Safran, konnte deshalb nicht mit Glycerin befeuchtet sein. Um die Zusammensetzung desselben festzustellen, wurde dasselbe mit heissem Wasser ausgezogen und der Auszug filtrirt, bis auf einige Cubikcentimeter eingedampft und mit Alkohol versetzt. Es fiel ein geringer Niederschlag, von dem abfiltrirt wurde. Seine Eigenschaften kamen denen des Dextrins nahe. Die alkoholische Lösung war gelb gefärbt. Nach dem Verdampfen zeigte der hygroskopische Rückstand derselben süssen Geschmack und reducirte Fehling'sche Lösung. Das Bindemittel schien daher Stärkesyrup zu sein. Die gelbe Farbe war durch den Farbstoff des Safrans bedingt, wie die Polychroitreaction und der Geruch und Geschmack des Rückstandes annehmen liess. Die mit Wasser extrahirte Substanz bestand nun aus einem rosa gefärbten Pulver und aus weichen weissen Fasern. Die Faserr wurden herausgenommen und das Pulver mit Ammoniak übergossen. Hierdurch wurde der Farbstoff völlig gelöst und zeigte das Verhalten des Carmins. Das in Säuren unlösliche, nun weisse Pulver war Schwerspath. Bei der Verbrennung des intacten Surrogates lieferte dasselbe 70 p. c. Asche. Die Fasern untersuchte Vf. mikroskopisch. Sie bestanden aus zarten Stengeln und Blättern einer monocotylen Pflanze (Carex?), die zu einer gleichmässigen Species zerschnitten war.

Die ganze Art und Weise des Präparates lässt nun schliessen, dass man es hier mit einem Producte zu thun hat, welches in grossen Quantitäten von einer Fabrik hergestellt wird. Die Praxis der Herstellung mag vielleicht die folgende sein: Die Pflanze, welche sich durch die scharfen Kanten der Blättchen und Stengel, die beim Trocknen zusammenfallen und den Schwerspath einschliessen, sehr für den vorliegenden Zweck eignet, wird im frischen Zustande zerschnitten, in eine heisse, mit Safran gelb gefärbte Stärkezuckerlösung (Stärkesyrup des Handels) gegeben, einige Minuten erhitzt und dann in durch Carmin roth gefärbtes Schwerspathpulver gestreut. Nach dem Antrocknen des Syrups giebt man das überflüssige Pulver ab und trocknet gut aus. Mischt man die Species unter Safran, so zieht sie bald wieder die genügende Menge Feuchtigkeit an und wird biegsam. (Pharm. Centralh. **21**. 191—92. 3. Juni.)

J. Bielecki, *Ueber die Einwirkung von Torf auf Phosphorite*. Verfasser machte die vom landwirthschaftlichen Standpunkte nicht unwichtige Frage, inwiefern die Anwesenheit organischer Stoffe: vornehmlich der Huminsäure, Torf u. s. w. für sich ebensowohl, als auch in Gegenwart von Salzen auf die Zersetzung von Phosphoriten Einfluss übe, zum Gegenstande seiner Untersuchung und gelangte dabei zu folgenden Resultaten: 1. Torf wirkt auf Phosphorite zersetzend ein, indem er deren unlösliche Phosphorsäure in Lösung überführt. 2. Eine Zuthat von Salzen: NaCl, KCl, Na_2SO_4, K_2SO_4, $CaSO_4$, NH_4Cl, NH_4NO_3, $(NH_4)SO_4$ zu dem Gemenge von Phosphorit mit Torf fördert diese Zersetzung nicht nur nicht, sondern verlangsamt sie so gar. 3. Anwesenheit von Ammoniumcarbonat und Carbonaten der Alkalien überhaupt wirkt auf die Zersetzung der Mischung von Torf mit Phosphoriten fördernd ein. 4. Salze der Alkalien wirken in Abwesenheit von Torf zersetzend auf Phosphorite ein; die günstigste Wirkung übt in dieser Hinsicht das Ammonium-Carbonat. 5. Die Einwirkung kohlensaurer Alkalisalze kann durch die gleichzeitige Einwirkung huminsaurer Salze und CO_2 erklärt werden. Saure kohlensaure Alkalisalze zeigen demzufolge die beste zersetzende Wirkung auf Phosphorite in Gegenwart von Torf. (Z. rusk. chim. obsc. **12**. 271—279. Mai (April) 1880.)

Ueber die krystallisirbaren Bestandtheile des Corallins,

von

Carl Zulkowsky.

(Fortsetzung.)

Die Abscheidung des Corallin-Phtalins wurde in der früher beschriebenen Weise vorgenommen (Wien. Sitzungsber. **77.** 2. Abth. und Lieb. Ann. **194.** 109); der hiervon abgetrennte und ausgewaschene Rest durch Erhitzen auf 120° C. von schwefliger Säure befreit, sodann in Weingeist von 60 Volumproc. gelöst und der Krystallisation überlassen. Bei der fractionirten Krystallisation traten die bekannten Producte nicht immer in derselben Reihenfolge wie ehemals auf. In einer Partie z. B. krystallisirten die sogen. violetten Nadeln zuerst heraus, in einer anderen bildeten sich schwere Krusten von kugelförmigen stahlblauen Gebilden, wie sie Vf. früher niemals hatte beobachten können.

Sobald sich das Auftreten harzartiger Bestandtheile bemerkbar machte, wurden die Farbstoffe aus der Mutterlauge durch Einleiten von schwefliger Säure niedergeschlagen, durch Erhitzen entschwefelt und für sich einer fractionirten Krystallisation unterworfen.

Die nach der Behandlung mit schwefliger Säure übriggebliebene Flüssigkeit wurde eingedampft, der Rückstand durch Erhitzen entschwefelt, in absolutem Alkohol gelöst und der Rest der krystallisirbaren Farbstoffe durch eingeleitetes Ammoniak niedergeschlagen.

Die durch Krystallisation und Fällung erhaltenen Fractionen waren Gemische, welche schliesslich in die bekannten Körper zerlegt werden konnten. Neu war das Auftreten einer grösseren Menge von stahlblauen Krystallen, mit deren Untersuchung Vf. noch beschäftigt ist.

Manche der schon bekannten Körper traten in so fremdartiger Gestalt und Grösse auf, dass Vf. oft Mühe hatten, dieselben wieder zu erkennen; wie überhaupt die ganze Arbeit nicht so gut von Statten ging wie ehemals. Ob die Aenderung, die sich Verf. in der Erzeugung des Corallins erlaubte, oder die Beschaffenheit der Rohstoffe daran schuld sei, lässt sich sehr schwer ermessen.

Die einzelnen Verbindungen wurden genauer studirt als dies früher geschehen konnte, und sind die hierbei erzielten Resultate in Nachfolgendem enthalten. Trotz vieler angewandter Mühen ist diese Arbeit noch lange nicht als beendigt anzusehen und nur zu einem vorläufigen Abschlusse gebracht worden, weil die Berufsgeschäfte des Vf's. eine mehrmonatliche Pause in der Fortsetzung dieser Untersuchungen gebieterisch erheischen.

A. *Oxydirtes Aurin* (Violette Nadeln, $C_{19}H_{16}O_6$). — Unter der Bezeichnung „violette Nadeln“ hatte Vf. früher einen Körper und einige seiner Eigenschaften beschrieben, welcher eine völlig neue Substanz darstellt und eine ganz aussergewöhnliche Zusammensetzung besitzt. Vf. findet in der Literatur deutliche Andeutungen, dass dieser Körper schon beobachtet aber nicht richtig erkannt und mit Aurin verwechselt worden war.

Vf. erhielt diesmal eine grosse Menge desselben aus einer Portion gereinigten Corallins, aus deren Lösung er schon binnen einem Tage herauskrystallisirte.

Die ganze Portion wurde durch Umkrystallisiren aus 50 p. c. Weingeist gereinigt. Verf. wollte eine möglichst gesättigte Lösung durch Anwendung einer minimalen Menge von Weingeist und lang anhaltendes Kochen dar-

stellen. Es hat sich hierbei herausgestellt, dass dies ein Fehler war, da der Weingeist durch lang anhaltende Erhitzung leicht eine totale Reduction dieser Substanz bis zum Leukaurin herbeiführen kann.

Die so erhaltene gesättigte Lösung schied beim Erkalten die ursprüngliche Substanz in feinen ineinander verfilzten Nädelchen ab, die aber nicht wie ehemals eine blauviolette, sondern eine violetrothe Flächenfarbe besassen. Verf. hat übrigens auch schon früher die Wahrnehmung gemacht, dass der Farbenton eine Wandlung bis zu einem gewissen Grade erfährt. Je grösser die Nadeln, desto blauer, je feiner, desto röther.

Der Sicherheit halber wurde diese Substanz einer Analyse unterworfen. Im Vacuum bei Zimmertemperatur getrocknet, verlor sie 6 p. c. Wasser und enthielt in diesem Zustande $C_{19}H_{16}O_6$.

Durch 6 stündiges Kochen wurden ca. 70 p. c. dieses Körpers zerstört. Aus der Mutterlauge krystallisirte das durch Reduction erhaltene Leukaurin heraus und später schied sich eine kleine Menge eines harzigen, metallischgrünen Körpers ab.

Von daher rührt des Vf's. grösster Vorrath an Leukaurin von einer Reinheit, wie sie wegen der Luftempfindlichkeit dieses Körpers nicht so leicht zu erzielen ist. Die Elementaranalyse desselben ergab $C_{19}H_{16}O_3$.

Aus einer zweiten viel grösseren Partie gereinigten Corallins krystallisirte das oxydirte Aurin in ganz unregelmässigen verästelten Gebilden, die sich unter dem Mikroskope als Anhäufungen von nicht sehr deutlich entwickelten Nadeln erkennen liessen. Diese Substanz in dieser Form besass oberflächlich eine braunrothe und auf der Bruchfläche eine stahlblaue Farbe. Da sie ein total verändertes Aussehen besass, wurde sie einer Analyse unterzogen. Die Trocknung im Vacuum bei Zimmertemperatur vorgenommen, ergab 6,03 p. c. Wasser. Da sie noch ausserdem alle sonstigen Eigenschaften des oxydirten Aurins besass, so musste sie als solches betrachtet werden.

Einwirkung von Natriumdisulfit. — Es war dem Vf. zunächst darum zu thun, die Einwirkung jener Substanzen kennen zu lernen, deren er sich bei der Reinigung des Corallins bediente. Das oxydirte Aurin löst sich in Kalilauge mit carminrother Farbe auf; leitet man schwefelige Säure im Ueberschusse ein, oder setzt man eine Lösung von Natriumdisulfit so lange zu, bis sich der entstehende Niederschlag wieder auflöst, so erhält man eine ganz farblose Flüssigkeit wie mit Aurin selbst. Wird nunmehr concentrirte Salzsäure vorsichtig zugesetzt, so fällt mit jedem Tropfen ein dicker, schwerer, prachtvoll orangegelber, krystallinischer Niederschlag nieder, der sich insbesondere dann leicht absetzt, wenn man am Schlusse ein klein wenig erwärmt. Betrachtet man diesen Niederschlag unter dem Mikroskope, so besteht er aus lauter wohlausgebildeten Würfeln und Cubooctaëdern. Die weitere Untersuchung ergab, dass diese Substanz eine Verbindung des Aurins mit schwefeliger Säure darstellt, die schon vor Jahren Dale und Schorlemmer dargestellt und in neuerer Zeit wieder in den Kreis ihrer Untersuchungen gezogen haben. Die von ihnen gemachte Angabe (Lieb. Ann. **196.** **90**), dass sie die Zersetzung der Verbindung bei 100° C. in schweflige Säure, Wasser und Aurin beobachtet haben, muss insoweit corrigirt werden, als Vf. zuerst diese Beobachtung gemacht und hierauf sogar seine Reinigungsmethode des Corallins gegründet hat (Wien. Sitzungsber. **77.** 2. Abth. und Lieb. Annal. **194.** 126.)

Die schwefligsaure Verbindung wurde mit Wasser gewaschen, im Vacuum bei Zimmertemperatur bis zur Gewichtsconstanz getrocknet (wobei dieselbe einen rötheren Farbenton annahm) und in folgender Art untersucht: Nach-

dem durch einen Vorversuch ermittelt wurde, dass die vollständige Entfernung der schwefeligen Säure bei 100° C. langsam erfolgt, so wurde die Erhitzung der in einem Schiffchen eingewogenen Substanz in einem mit einem Dampfmantel versehenen Glasrohre mittels Anilindampf vorgenommen. Während dieser Erhitzung wurde ein getrockneter Luftstrom hindurchgeleitet, welcher zwei am Ende angebrachte und mit salzsaurem Brom beschickte U-Röhren zu passiren hatte. Durch Wägung des Rückstandes ergab sich die Menge des Aurins, aus der vorgeschlagenen Flüssigkeit wurde die gebildete Schwefelsäure gefällt und deren Menge bestimmt; aus der Gewichtsdifferenz fand man schliesslich die Menge des Wassers.

Eine derartige Untersuchung ergab die Formel $2(C_{19}H_{14}O_3) + SO_2 + H_2O$. Dale und Schorlemmer fanden für die wasserhaltige Verbindung die Formel $(C_{19}H_{14}O_3)_2, SO_3H_2 + 4$ aq., woraus sich ergiebt, dass dieser Körper im Vacuum bei Zimmertemperatur sein ganzes Krystallwasser, jedoch keine schwefelige Säure verliert.

Die Reduction des oxydirten Aurins durch schwefelige Säure, die leichte Zersetzbarkeit der entstandenen Verbindung geben ein Mittel an die Hand, ersteres glatt in Aurin zu überführen. Der Sicherheit halber wurde der entschwefelte Rückstand einer Elementaranalyse unterworfen, weil durch die Erhitzung eine Oxydation desselben eingetreten sein konnte. Es wurde gefunden: $C_{19}H_{14}O_3$. Aus dem Verhalten des oxydirten Aurins zu schwefliger Säure oder Natriumdisulfit ergiebt sich somit, dass das mit letzterem gereinigte Corallin obige Verbindung nicht enthalten kann, und dass sich diese erst nachträglich durch Oxydation bilden dürfte.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid. Die Kenntniss des Verhaltens des oxydirten Aurins zu Essigsäure-Anhydrid war überaus wichtig, weil sich daraus Aufschlüsse über die Gruppirung der Sauerstoffatome erwarten liessen. Weil jedoch dieser Körper nicht einmal eine Erhitzung auf 100° C. verträgt, wie frühere Trocknungsversuche darthaten, so wurde derselbe im gepulverten Zustande mit Essigsäureanhydrid unter öfterem Umschütteln so lange stehen gelassen, bis eine vollständige Lösung eintrat und deren satte Farbe in ein mageres Braun überging. Die so erhaltene Lösung wurde in Wasser gegossen; es trat eine Fällung ein von unverändertem Anhydrid und einem braungelben harzigen Körper, welcher in einigen Stunden eine ziemliche Festigkeit erlangte. Derselbe wurde in 90 proc. Weingeist gelöst und gab eine bräunliche Lösung, aus welcher sich allsogleich weisse tafelförmige Krystalle abschieden. Diese im Vacuum bei Zimmertemperatur getrocknete Verbindung hatte die Zusammensetzung $C_{23}H_{20}O_6$. Aus dieser Zusammensetzung und der Gestalt der Krystalle ergiebt sich, dass diese Verbindung Diacetyl-Aurin sei, welches kürzlich von Gräbe aus Aurin erhalten wurde u. welchem er folgende Structurformel beilegte (Ber. Chem. Ges. 1122):

$$C\begin{cases} C_6H_4.OH \\ C_6H_4.OH \\ C_6H_4.O.C_2H_3O \\ O.C_2H_3O \end{cases}$$

Aus diesem Versuche ergiebt sich demnach die interessante Thatsache, dass die erste Einwirkung des Essigsäure-Anhydrides in einer Reduction des oxydirten Aurins besteht. Worauf sich aber der Sauerstoff wirft, ist nicht deutlich zu entnehmen. Die braune Farbe des Reactionsproductes und der Flüssigkeit deuten wohl auf tiefergehende Zersetzungen hin.

Darstellung des oxydirten Aurins. Die Molecularformel dieser Substanz lässt auf eine Leukoverbindung schliessen, was sie jedoch thatsächlich nicht ist, und deshalb hat Vf. schon früher die Vermuthung ausgesprochen, dass sie wahrscheinlich ein Molekül Wasser enthält; wenngleich dasselbe ohne weitergehende Zersetzungen nicht abgeschieden werden kann. Die Ausfüh-

rung einer Elementaranalyse erheischte bei dieser Substanz immer grosse Vorsicht, weil sonst eine rapide Zersetzung und stürmische Gasentwickelung eintrat. Der weitere Umstand, dass dieselbe eine Erhitzung auf 100°C. nicht verträgt, ohne sich theilweise zu zersetzen, lässt schon vermuthen, dass ein Theil des Sauerstoffes nur lose gebunden ist. Die Einwirkung gewisser chemischer Agentien, wie z. B. des kochenden Weingeistes und nascirenden Wasserstoffes, welche eine Reduction bis zu Leukaurin herbeiführen, die Einwirkung der schwefligen Säure, des Essigsäure-Anhydrids, welche Aurinverbindungen bilden, sind weitere Stützen für diese Ansicht. Bei allen diesen Reactionen erfährt dieser Körper vorerst eine Zerlegung in $C_{19}H_{14}O_3 + 2O + H_2O$ und verhält sich also wie das Hydrat eines Hyperoxydes.

In dieser Ansicht wurde Vf. noch mehr dadurch bestärkt, dass die weingeistige Lösung des oxydirten Aurins, mit conc. Salzsäure versetzt, zu einem Kuchen von ineinander verfilzten hellrothen, haarförmigen Krystallen erstarrt, welche offenbar die von Dale und Schorlemmer kürzlich beschriebene Verbindung der Salzsäure mit Aurin und Alkohol darstellt. Die hierbei entstandene Reduction ist unstreitig mit einer Verbrennung der Salzsäure verbunden, auf welche in der That eine merkbare Erwärmung der Mischung hindeutet. Dass sich hierbei kein Chlor entwickelt, ist ja eigentlich selbstverständlich. In Berücksichtigung aller dieser Verhältnisse wird daher dieser Körper als eine Art Hyperoxyd anzusehen sein, welchem sehr wahrscheinlich nachstehende Formel zukommt:

$$C\begin{cases}C_6H_4.OH\\C_6H_4.OH\\C_6H_4.O\\\;\;O.O\end{cases} + H_2O$$

Die an den Methankohlenstoff gebundene Atomgruppe O = O ist es nun, welche mit Leichtigkeit austritt oder event. durch Wasserstoff ersetzt wird.

Für die Bezeichnung dieser Substanz schien Vf. der Name Aurinhyperoxydhydrat ganz passend zu sein, da jedoch durch denselben nicht nur der Charakter, sondern auch eine bestimmte chemische Constitution gegeben ist, und letztere eigentlich noch nicht in aller Strenge bewiesen ist, so zieht es Vf. vor, diesen Körper bis auf weiteres als oxydirtes Aurin schlechtweg zu bezeichnen.

Da nach dem Früheren dieses Aurinderivat kein Bestandtheil des Corallins sein kann, so musste dasselbe durch nachherige Oxydation entstanden sein; es war daher eine Darstellung desselben aus Aurin wohl denkbar. Vf. hat das Auftreten dieses merkwürdigen Körpers zuerst beobachtet, als er schön krystallisirtes Aurinsulfit in 60 p. c. Weingeist lösen wollte. Da sich hierbei Ströme von schwefliger Säure entwickelten, so musste das Kochen stundenlang fortgesetzt werden, bis jede Spur dieses Gases verschwand. Aus der so erhaltenen Lösung erhielt er zum ersten Male die violetten Nadeln und war daher der Meinung, dass sie Bestandtheile des Sulfites gewesen seien. Seitdem er die Wirkung der schwefligen Säure kennt, ist diese Meinung unstatthaft, und es muss eine nachträgliche Oxydation durch den Luftsauerstoff als wahre Ursache angenommen werden. Auch später gemachte Wahrnehmungen sprechen für diese Ansicht, so z. B. die Thatsache, dass sein grösster und schönster Vorrath von oxydirtem Aurin von der Aufarbeitung derjenigen Rückstände herrührt, aus denen gerade dieser Körper schon lange auskrystallisirt war.

Schon Graebe und Caro haben die Beobachtung gemacht, dass die aus Fuchsin erhaltene homologe „Rosolsäure" leicht durch Eisenchlorid etc. oxydirt werden kann zu einer sauerstoffreicheren Verbindung, deren Zusammensetzung am besten der Formel $C_{20}H_{14}O_5$ entsprach (Lieb. Ann. **179**. 196).

Vf. hat zur Oxydation des Aurins mangansaures Natron angewendet u. thatsächlich den fraglichen Körper erhalten. Zur Darstellung desselben ist folgendes Verfahren einzuhalten: Man löse 2 Thle. Aurin in Kalilauge auf, verdünne mit Wasser und setze so viel mangansaures Kali zu, als man aus 3 Theilen übermangansaurem Kali erhalten kann. Nach etwa 15 Minuten wird etwas Weingeist zugefügt, um etwa noch vorhandenes Manganat zu zerstören. Die abfiltrirte alkalische Flüssigkeit wird vorsichtig mit Schwefelsäure versetzt und ein grösserer Ueberschuss derselben vermieden, was bei dem eintretenden Wechsel der Farbe des Niederschlages ja ohnehin leicht möglich ist. Das gebildete Oxydationsproduct wird als zimmtbrauner Niederschlag erhalten, den man abfiltrirt, sehr gut wäscht und schliesslich bei Zimmertemperatur trocknet.

Das in dieser Weise erhaltene und getrocknete Product wurde in kochendem 60 procent. Weingeist gelöst und dessen Lösung der Krystallisation überlassen. Der Absatz war seltsamer Weise nicht so deutlich krystallisirt, als Vf. es bei diesem Körper früher gewohnt war, sondern er bestand aus stahlblauen verästelten Gebilden, die er allerdings auch schon einmal beobachten konnte.

Dass dieser Körper wirklich der Gesuchte sei, wird sich aus Nachfolgendem noch deutlicher ergeben.

Einwirkung von Eisessig. Wenn man oxydirtes Aurin als feines Pulver in Eisessig kocht, so löst es sich darin zu einer dunkelgelbrothen Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einem Breie von mennigrothen Krystallen erstarrt. Ganz dasselbe Verhalten zeigt auch das künstliche Product und es bilden sich genau dieselben Krystalle. Diese stellen flache, büschelförmig angereihte Prismen von mennigrother Farbe dar. Ihre Trocknung kann ohne weitergehende Zersetzung nur in der Weise bewerkstelligt werden, dass man sie unter einer Glasglocke über Kalk und Schwefelsäure so lange stehen lässt, bis der ihnen anhaftende Geruch nach Essigsäure fast ganz verschwunden ist. Im Vacuum verlieren sie allmälig einen Theil der chemisch gebundenen Essigsäure. Die Analysen führten zu der Formel $C_{23}H_{22}O_9$ und somit zu dem Ergebnisse, dass die Bildung dieses Körpers nach der folgenden Gleichung erfolgt:

$$C_{19}H_{16}O^9 + 2(C_2H_4O_2) = C_{19}H_{14}O_5, (C_2H_4O_2)_2 + H_2O,$$

ferner, dass derselbe das Diacetat einer Verbindung, $C_{19}H_{14}O_5$, darstellt. Dieses Diacetat giebt, bei Zimmertemperatur im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure gestellt, nach und nach 1 Molekül Essigsäure ab und verändert hierbei seinen Farbenton in's Rosenrothe. Nach 8 tägigem Stehenlassen bis zur Constanz des Gewichtes verlor dasselbe 13,38 p. c., während die Rechnung für 1 Mol. Essigsäure 13,57 p. c. verlangt. Diese Substanz entspricht in diesem Zustande der Formel $C_{19}H_{14}O_5, C_2H_4O_2$, und wäre daher das Monacetat des oxydirten Aurins. Wird jedoch diese Verbindung bei 100° im Vacuum erhitzt, so verliert sie noch weiter am Gewichte; anfangs rasch, später nur sehr langsam, so dass das Ende dieser Abnahme kaum noch abzusehen ist.

Dale und Schorlemmer, welche in jüngster Zeit Verbindungen zwischen Aurin und verschiedenen Mineralsäuren darstellten, waren nicht im Stande, eine solche mit Essigsäure zu bewirken (Lieb. Ann. **196.** 89). Es ist sehr interessant, dass oxydirtes Aurin mit der grössten Leichtigkeit eine Verbindung eingeht. Ohne Zweifel werden andere Säuren dasselbe Verhalten zeigen.

(Schluss folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Zur Photochemie der Gelatineverfahren, von H. W. Vogel. Die jetzt in Aufnahme gekommenen Gelatinebromsilberplatten bieten in ihren von Collodiumplatten auffallend abweichenden, Eigenschaften Eigenthümlichkeiten dar, die auf den ersten Blick als Räthsel erscheinen, und sich nach unseren bisherigen Kenntnissen von den Eigenschaften des Bromsilbers schwer erklären lassen. So ist es bekannt, dass Bromsilber, mit Ueberschuss von Silbernitrat präparirt, bedeutend empfindlichere Collodiumplatten liefert, als beim Ueberschuss von Bromkalium. Bei Gelatine zeigen mit Silberüberschuss präparirte Platten jedenfalls keine grössere Empfindlichkeit, als die anderen, dabei aber verschiedene Fehler (rothe Schleier), die ihre Anwendung fast ganz ausschliessen. Bei Collodiumplatten, die mit Bromüberschuss präparirt sind, bemerkt man eine ganz auffallende Erhöhung der Empfindlichkeit, wenn sie mit Sensibilisatoren, wie Morphin, Pyrogallus etc. imprägnirt werden; bei Gelatineplatten tritt solche günstige Wirkung nur bei Pyrogallus ein, bei Morphin nicht. Bromsilber-Collodium-Emulsionen erleiden durch Zusatz von Ammoniak keine Vermehrung der Empfindlichkeit, sondern nur eine Farbenveränderung; die Empfindlichkeit der Gelatineemulsionen steigert sich dagegen durch Ammonzusatz um das Doppelte. (Eder.) Bromsilber-Collodium-Emulsionen werden bei Gegenwart chemischer Sensibilisatoren durch gewisse Pigmente für gelbe, rothe u. grüne Strahlen empfindlich gemacht, bei Gelatineemulsionen tritt diese günstige Wirkung der Farbstoffe nur in sehr untergeordnetem Grade auf, wie neuere Versuche des Vfs. gezeigt haben. Collodiumemulsionen endlich werden durch Warmhalten nicht empfindlicher, Gelatineemulsionen vermehren dadurch merklich ihre Empfindlichkeit.

Das sind so tief eingreifende Unterschiede, dass, wenn wir ursprünglich nur Gelatineplatten gekannt hätten, unsere photochemischen Anschauungen über Bromsilber, über Sensibilisatoren etc. total andere sein würden, als sie jetzt thatsächlich sind. Um diese anscheinenden Widersprüche aufzuklären, muss zunächst die Wirkung der das Bromsilber tragenden Schicht in Betracht gezogen werden. Diese Schicht ist anscheinend bei Collodium völlig indifferent; von Zersetzungen, die mit der Zeit eintreten können und die eine nachtheilige Wirkung auf das latente Bild äussern können, sieht Vf. ab. Anders bei Gelatine. Nehmen wir z. B. Tannin. Dieses wirkt bei mit Bromsilberüberschuss präparirten Collodium-Bromsilber-Platten in ausgezeichneter Weise sensibilisirend, indem es das bei der Belichtung frei werdende Brom chemisch bindet; auf das Pyroxylin übt es keine Wirkung. Anders bei Gelatine. Diese wird durch Tannin gegerbt, d. h. in eine lederartige Masse übergeführt, die das Eindringen von Flüssigkeiten (also auch des Entwicklers etc.) erheblich erschwert. Wenn daher auch Tannin bei der Belichtung befördernd wirkt, so wirkt es dagegen durch Gerbung der Haut nachtheilig auf die Entwickelung, daher kann der günstige Einfluss, den man bei Collodiumplatten bemerkt, bei Gelatineplatten nicht hervortreten.

Mit Silbernitrat liegt ein ähnlicher Fall vor. Dieses geht eine Art Verbindung mit Gelatine ein, deren nähere Eigenschaften man noch nicht kennt. Sicher ist es aber, dass salpetersaures Silber, der Gelatine zugesetzt, sich selbst durch langes Waschen nicht entfernen lässt; die Gelatine, welche danach zurückbleibt, schmeckt noch nach Silbersalz und bräunt sich schwach im Lichte. Demnach wird eine Gelatineplatte, welche mit Ueberschuss von salpetersaurem Silber präparirt ist, trotz alles Waschens, sich genau so verhalten, wie eine mit Ueberschuss von Silber präparirte, schlecht gewaschene Collodiumemulsion, d. h. sie wird im alkalischen Entwickler Schleier geben. Eine etwaige, bei der Belichtung ausgeübte günstige Wirkung des Silbernitrates wird aber dadurch gänzlich verdeckt. Nebenbei wirkt aber auch das salpetersaure Silber nachtheilig auf die Gelatine, es macht solche zähflüssig. (Lohse.)

Vermuthlich wird sich die schlechte Wirkung des Morphins (das auf Collodiumemulsionen so günstig wirkt) durch die Nebenwirkung desselben auf die Gelatine erklären lassen. Versuche müssen hier für jeden einzelnen Sensibilisator das Weitere lehren. Sind die günstigen Wirkungen dieser Sensibilisatoren wegen der Nebenwirkung, die sie auf die Gelatine ausüben, nicht von grossem Belang, so dürfen wir uns auch nicht wundern, wenn die Wirkung gewisser Pigmente, welche Collodiumemulsionen so leicht für gelbe und rothe Strahlen empfindlich machen, sich bei Gelatineplatten viel weniger zeigen, denn die Wirkung dieser Pigmente ist wesentlich durch die Wirkung anwesender Sensibilisatoren bestimmt. Nun ist es bis jetzt nicht möglich gewesen, eine Collodiumemulsion von der Empfindlichkeit der Gelatineemulsion zu machen. Weder wirkt längere Erwärmung, wie bei letzterer, günstig, noch Zusatz von Ammoniak. (Eder.) Dieser Umstand lässt sich aus der Existenz verschiedener Modificationen des Bromsilbers erklären, wie sie Stas zuerst beobachtet hat. Er hat eine hochempfindliche Modification entdeckt, die er körniges Bromsilber nennt, die so fein vertheilt ist, dass sie in Wasser als Milch schweben bleibt, und deren Lichtempfindlichkeit so gross ist, dass das trübe Licht eines Bunsenbrenners hinreicht, sie innerhalb zwei Secunden zu schwärzen. Diese lichtempfindliche Modification bildet sich durch Kochen von fein vertheiltem Bromsilber, oder aber durch Fällen des Bromsilbers aus verdünnten siedenden Lösungen. Es ist wahrscheinlich, dass ähnlich dem Kochen längeres Erwärmen wirkt, daher ist die günstige Wirkung desselben bei Gelatineemulsionen zu erklären. Warum wirkt aber solches nicht günstig bei Collodiumemulsionen? Weil hier wahrscheinlich das Bromsilber in einem anderen Zustande existirt, der nicht in den körnigen hochempfindlichen überzuführen ist.

Dass solches in der That selbst bei Gelatineemulsionen nicht immer möglich ist, zeigt die Be-

achtung von SZEKELY (Phot. Mitth. 17. 311). Derselbe schlug Bromsilber nach ABNEY aus wässeriger Lösung nieder, wusch es und vertheilte es in Gelatine; er erhielt eine sehr gleichmässige Emulsion, die aber durch längeres Erwärmen durchaus nicht an Empfindlichkeit zunahm, ein Beweis, dass sich hierbei die hoch empfindliche Modification von STAS nicht bildete*. Hat somit das aus wässeriger Lösung gebildete Bromsilber schon andere Eigenschaften, als das in Gelatinelösungen gebildete, so dürfen wir uns nicht wundern, wenn das aus alkoholischen und ätherischen Collodiumlösungen sich niederschlagende Bromsilber noch auffallender davon verschieden ist. Löst man, wie es WARNERKE thut, Silbernitrat in Collodium auf, um Emulsion zu machen, so bekommt man eine Flüssigkeit, die sehr geneigt ist, das Silbersalz, welches sich nur schwer im Collodium löst, wieder fallen zu lassen. Schon bei längerem Stehen sah Vf. sich feine Krystalle bilden. Dieser Uebergang aus der flüssigen Form in die feste ist ein Verdichtungsprocess: treffen die Partikel in diesem Zustande mit Bromammon u. dergl. zusammen, so wird sich auch das nunmehr entstehende Bromsilber in viel dichteren Formen bilden, als in verdünnten wässerigen (wie bei STAS) oder Gelatinelösungen.

Diese grössere Dichtigkeit erschwert aber die chemische Zersetzbarkeit, sei es durch das Licht, sei es durch den Entwickler. Vielleicht ist es möglich, Collodium-Bromsilber-Emulsionen zu machen, welche ebenso empfindlich sind wie Gelatineemulsionen.

OBERNETTER theilte dem Verf. im Januar d. J. eine interessante Beobachtung mit. Er schrieb, dass, wenn man Bromammongelatinelösung, mit salpetersaurem Silber in Ammoniak gelöst, fällt, man eine ausserordentlich empfindliche Emulsion bekommt, die so sensibel ist, dass man sie eigentlich in absoluter Finsterniss präpariren muss. Vf. hat diese Beobachtung bestätigt gefunden. Leider wirkt der Ammonüberschuss stark zersetzend auf Gelatine. Sicher ist es, dass Ammonüberschuss und Bromammonüberschuss sehr erheblich auf die physikalischen Eigenschaften des Bromsilbers wirken. Schon STAS sagt, dass das perlweisse Bromsilber durch Berührung mit Bromammonlösung sofort intensiv gelb wird. Nun wird man zwar einwenden, es komme hier nicht auf die physikalischen, sondern auf die chemischen Eigenschaften des Bromsilbers an, das ist jedoch ein Irrthum. ABNEY hat eine bläuliche Modification des Bromsilbers hergestellt, die auffallend empfindlich war für ultrarothes Licht, ein Beweis, dass dieses Bromsilber das Ultraroth stärker absorbirt als gewöhnliches Bromsilber. So ist es nach unseren bisherigen spectroskopischen Kenntnissen zweifellos, dass ein intensiv gelb gefärbter Körper das blaue Licht bedeutend stärker absorbirt, als ein weisser; mit der Absorption steigt aber die Empfindlichkeit für die absorbirten Strahlen! Somit können rein physikalische Wirkungen das Bromsilber erheblich empfindlicher machen. Bedingung ist jedoch hierbei, dass das Bromsilber seine feine Vertheilung behält. Wird dasselbe durch irgend eine Ursache in den gelben Zustand übergeführt und zugleich verdichtet, so wird durch letztere Wirkung seine Reductionsfähigkeit erschwert und dadurch die Empfindlichkeit wieder beeinträchtigt.

Nun bleibt noch die Frage, in wie weit Gelatine selbst als chemischer Sensibilisator, d. h. brombindend wirkt. Verf. hat der frischen Gelatine die sensibilisirende Wirkung abgesprochen; in der That ist dieselbe mehr als schwach, und er war eher geneigt, ihre günstige Wirkung (als Collodplattenüberzug) der Auflockerung der Schicht zuzuschreiben. Anders ist es aber bei der durch Digeriren zersetzten Gelatine. Hier zeigt das in der Anmerkung erwähnte Farbenexperiment ihre sensibilisirende Wirkung; sie ist aber auch von anderen Beobachtern constatirt. LOHSE schreibt: „Wird eine Gelatinelösung zur Herstellung von Bromsilber-Emulsion benutzt, die für sich auf längere Zeit auf 30° erwärmt worden ist (die Gelatine für sich!), so wird ohne weitere Erwärmung (der Emulsion) eine bemerkenswerthe Empfindlichkeit der bereiteten Platten erzielt."

Bei dem Szekely'schen Experimente ist die sensibilisirende Wirkung der zersetzten Gelatine nicht hervorgetreten, weil hier Bromsilber mit Ueberschuss von Silbersalz gefällt war und solches Bromsilber selbst in Collodiumplatten bei Anwendung von organischen Sensibilisatoren keineswegs eine höhere Empfindlichkeit zeigt; ferner weil diese Modification des Bromsilbers durch langes Erwärmen grobkörniger wird (EDER). Je länger die Gelatine-Emulsion erwärmt wird, desto mehr des sensibilisirenden Zersetzungsproductes wird sich bilden. Wie die meisten Fäulnissproducte, wirkt aber dieses jedenfalls reducirend. Nun bildet sich durch Zersetzung der Gelatine aber auch Ammoniak (EDER und LOHSE). Demnach wird bald ein Punkt kommen, wo Ammoniak und die zersetzte Gelatine zusammen wie ein alkalischer Entwickler wirken, d. h. das Bromsilber reduciren. Das Resultat ist dann eine schleierhafte Emulsion. Aus diesem Grunde lässt sich das Emulgiren nicht ad infinitum fortsetzen, es müsste denn durch zeitweisen Säurezusatz (wenn derselbe nicht physikalisch nachtheilig auf Bromsilber wirkt) das gebildete Ammon abgestumpft werden.

Diese Zersetzlichkeit der Gelatine, ihr chemisches Verhalten zu Sensibilisatoren und die Existenz verschiedener Modificationen des Bromsilbers, die sich nur unter gewissen Bedingungen bilden, erklärt das eigenthümliche, von Collodiumemulsion abweichende Verhalten der Gelatineemulsion zur Genüge. (Phot. Mitth. 17. 14—18. April. Berlin.)

---

* Gedachtes Bromsilber wird nach ABNEY bei Silberüberschuss gefällt. Auch dieser Umstand ist von Belang. Das mit Bromüberschuss gefällte hat ganz andere physikal. Eigenschaften. Eine Gelatineemulsion, die Silber in geringem Ueberschusse enthält, erscheint weisslich, eine mit Bromkali im Ueberschusse sehr merklich grünlich. Vielleicht hätte bei SZEKELY's Versuch ein mit Bromüberschuss gefälltes Bromsilber günstigere Resultate gegeben. Nach EDER wurde sogar das Korn der Bromsilberpartikel bei SZEKELY's Versuch durch längeres Erwärmen gröber.

Patente: W. Leupold, Altwasser. *Muffelofen zum Einbrennen von Porcellanfarben.* (D. P. 4254 v. 18. Juli 1878.) — E. Solvay, Brüssel. *Herstellung der Ammoniaksoda.* (D. Pat. 8180 v. 5. Juli 1879. Abb.: Pol. J. **236**. 48—52.) — Felix de Lalande, Paris. *Herstellung grüner Farbstoffe* durch Behandeln der Sulfoderivate des Dibenzylanilins, Dibenzyltoluidins u. Benzyldiphenylamins mit Oxydationsmitteln. (D. P. 9569 v. 25. Juli 1879.) — Jos. Binon und Adolf Grandfils, Stolberg bei Aachen. *Agglomeration einer Mischung von Zinkerz und Kohle.* Mischung der Erze mit Kohle und Theer, Weichmachen und Formen. (D. Pat. 8703 v. 5. Juli 1879.) — O. Braun, Berlin. *Kühlen und Erwärmen von Gasen und Dämpfen.* Eigenthümlich construirte Kühlgefäss. (D. P. 8585 v. 19. Juli 1879.) — Otto Siegmund Hellwig, Brooklyn, *Ofen zum Verbrennen von Abfällen.* Durch eine im Feuerraume angebrachte weissglühende Platte oder Röhre werden unverbrannte Gase nachträglich erhitzt und zum Verbrennen gebracht. (D. P. 8810 vom 17. Juli 1879.) — Alex. Müller, Berlin. *Metallplüsch zur Filtration unter Pressung.* (D. Pat. 9248 v. 22. Juli 1879.) — Walter Weldon, Rede Hall, Burstow. *Reinigung von Alkalilauge.* Zerstörung der Sulfide durch Mn_3O_4-Hydrat, wobei MnS, MnO und $Na_2S_2O_3$ entstehen. Lösung des gemischten Niederschlages in HCl und Verarbeitung der Lösung auf Weldonschlamm etc. (E. P. 8409 v. 22. Juli 1879.) — C. Haber, Ramsbeck, *Ausscheidung von Schwefel- und Kupferkies aus Mineralgemengen.* Rösten der Erze, wodurch did beigemengten beiden Kiese magnetisch werden, und Extraction mittels des Magnetes. (D. Pat. 9166 v. 21. Aug. 1879.) — F. W. G. Becker, Berlin. *Ofen zum Brennen von Porcellan und feinen Thonwaaren.* Statt der gebräuchlichen Kapseln zur Aufnahme der zu brennenden Gefässe hat der Ofen Chamotteretorten. (D. P. 221 v. 22. Aug. 1877.) — G. W. Reye und Söhne, Hamburg. *Herstellung von Filterplatten* aus Infusorienerde und Gyps. (D. P. 9094 v. 30. Aug. 1879.) — Carl Ad. Riebeck, Halle. *Reinigung von Mineralölen.* Entfernung der kreosotartigen Bestandtheile durch Chlorkalk in Spiritus und Aetznatron. (D P. v. 21. Aug. 1879.) — Actiengesellschaft Croix, *Darstellung der kohlensauren Alkalien mittels Trimethylamin.* Der Patentanspruch besteht auch noch in der Anwendung der im käuflichen Trimethylamin vorkommenden Mono-, Dimethylamin, Propylamin, Isobutylamin. (D. P. 9376 v. 9. Sept. 1879; Zusatz zu D. P. 9376 v. 9. Sept. 1879.) — K. u. Th. Möller, Kupferhammer bei Brockerode. *Reinigung von Fabrikwässern,* Versetzen mit Aetzkalk, Passiren eines Gradirwerkes, nachheriger Zusatz von Baryt. (D. P 9276 v. 11. Oct. 1879; Zus. zu D. P. 7014 v. 20. August 1878.) — A. Rümpler, Hecklingen. *Wiedergewinnung der Magnesia aus dem Scheideschlamm.* Glühen, Leiten der H_3N-haltigen Dämpfe in feuchten ungebrannten Gyps. (D. P. 9144 v. 14. Sept. 1879.) — Hugo Alisch, Berlin. *Säureheber.* (D. P. 9133 v. 14. Oct. 1879.)

Inhalt: Actiengesellschaft Croix, Darst. v. kohlensauren Alkalien 464. — Alisch, H., Säureheber 464. — Badoureau, Metallurgie des Nickels 455. — Baker, H., Fluorverbb. des Vanadins 449. — Becker, F. W. G., Porcellanofen 464. — Bielecki, J. Einw. v. Torf auf Phosphorite 456. — Binon, J. u. A. Grandfils, Zinkerz 464. — Bleunard, A., Legumin 450. — Bowie, H. C., Eiweissbedarf eines Arbeiters 452. — Braun, O., Kühlen und Erwärmen von Gasen 464. — Brieger, L., Flüchtige Phenole im menschlichen Körper 451. — Brieger, L., Kynurensäure 451. — Bunge, B., Wirkung des Cyans auf den thier. Organ. 453. — Delbrück, M., Zus. des Roggens u. Presshefenfabrication 455. — Ekunina, M., Saure Reaction der thierischen Gewebe nach dem Tode 453. — Gintel, W., Verunreinigung des $PtCl_4$ mit Au_2Cl_3 455. — Godefroy, Condens. Ziegenmilch 455. — Grehant, Ofen ohne Rohr 455. — Griessmayer, V., Bierbrauerei 455. — Haber, C., Kiese 464. — Halerow, L. u. E., Franland, Einfl. der Luft auf organ. Substanz im Wasser 455. — Hansen, E. Chr., Einfl. der Lüftung auf die Vergährung der Würzen 455. — Hellwig, O. S., Verbrennen und Abfällen 464. — Herter, E., Pankreassaft vom Menschen 452. — Hüfuer, G., Hämoglobin; gegen Nasse 451. — Issleib, M., Hopfenbitter und Hopfenharz 451. — Jacobsen, O., Wickersheimer's Conservirungsflüssigkeit 454. — Jungfleisch, E., Chinaalkaloide 450. — Kelbe, W., Abietinsäure 450. Klein, D., Borowolframiate 449. — Königs, W., Synthese des Chinolins 450. — Ladenburg, A., Alkaloide aus Belladonna, etc. 449. — Lalande, F. de, Grüne Farbstoffe 464. — Leupold, W., Muffelofen für Porcellanmaler 464. — Magerstein, V. Th., Gewinnung von Weingeist aus gemischten Maischen 455. — Meyer, A., Verfälschung des Safrans 455. — Möller, K. u. Th., Reinigung v. Fabrikwässern 464. — Müller, Alex.. Metallplüsch 464. — Müntz, A., Const. der thierischen Fette 453. — Muir, M. M. P., Salbeiöl 460. — Nencki, M., Theorie der Harnstoffbildung; gegen Salkowski 453. — Nietzky, R., Theerfarbenindustrie 455. — Reye, G. W., Filterplatten 464. — Riebeck, C. A., Reinigung von Mineralölen 464. — Riemsdijk, A. D. v., Strahlen des Goldes 449. — Rümpler. A., Wiedergewing des MgO aus Scheideschlamm 464. — Salkowski, E., Reducirende Substanz im Benzoëharne 451. — Salkowsky, E., Theorie der Harnstoffbildung 453. — Schmidt-Mühlheim, A., Physiologie des Peptons 453. — Solvay, E., Ammoniaksoda 464. — Sotnischewsky, Glycerinphosphorsäure im menschlichen Harne 452. — Sotnischewsky, Zus. des Lungengewebes b. Pneumonie 454. — Stolba, F., Zahnkitt 455. — Struve, H., Wickersheimer's Conservirungsflüssigkeit 454. — Suguira, S. u. H. Baker, Magnesiumvanadate 449. — Terreil, A. u. A. Wolff, Harz des Palisanderholzes 450. — Thibaut. Harnstoffausscheidung nach Phosphorvergiftung 453. — Uffelmann, Flaschenbouillon 454. — Vogel, H. W., Gelatineverfahren 462. — Weldon, W., Reinigung von Alkalilangen 464. — Weyl, Th. und B. v. Anrep, Ausscheidung der Hippur- und Benzoësäure beim Fieber 454. — Wulf, Abietinsäure 450. — Wyrouboff, G., Platinsulfocyanat 449. -- Zulkowsky, C., Krystallinische Bestandth. des Corallins 457.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

Har 12-61 x-01

№ 30. **Chemisches Central-Blatt.** 28. Juli 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

Aug 16 1880

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

A. v. Obermayer, Abhängigkeit des *Diffusionscoëfficienten der Gase von der Temperatur*. Nach der dynamischen Gastheorie hat man zu erwarten, dass der Exponent, welcher die Abhängigkeit des Diffussionscoëfficienten von der absoluten Temperatur charakterisirt, um eins höher ist, als beim Coëfficienten der inneren Reibung. Für diesen letzteren ist aber experimentell bei den bisher permanent genannten Gasen jener Exponent nahe $^3/_4$, bei den als coërcible bezeichneten, nahe 1 gefunden worden. Die Versuche des Hrn. Professor Loschmidt liessen vermuthen, dass die gesuchten Exponenten der absoluten Temperatur bei Diffussionscoëfficienten wirklich um eins grösser seien als bei den Coëfficienten der inneren Reibung. Dies innerhalb genügend weiter Temperaturgrenzen zu prüfen, war der Zweck der vom Vf. vorgelegten Arbeit. Die Versuche bestätigen obige Vermuthung vollauf, sie geben für die permanenten Gase nahe $1^3/_4$, für die coërciblen Gase nahe 2; sie erstrecken sich aber noch auf zu wenig Gascombinationen, um entscheiden zu können, was die Grösse des Exponenten beeinflusst, wenn ein coërcibles und ein permanentes Gas ineinander diffundiren. Der Vf. findet für die absoluten Werthe der Diffussionscoëfficienten k, bei Null Grade C. und dem Normalbarometerstande und die bezüglichen Exponenten n:

	k	n
Luft-Kohlensäure . . .	0,04,857	1,968
Wasserstoff-Sauerstoff .	0,24,360	1,755
Kohlensäure-Stickoxydul	0,03,314	2,050
Kohlensäure-Wasserstoff	0,19,572	1,742
Sauerstoff-Stickstoff . .	0,06,392	1,792

Die Abhandlung enthält ferner noch eine Tabelle, welche die Dichtenvertheilung zu verschiedenen Zeiten während des Diffusionsprocesses für alle nach derselben Methode arbeitenden Apparate einfach ermitteln lässt, und eine zweite Tabelle zur Berechnung der nach der angewandten Methode, mit was immer für Apparaten angestellten Versuche. (**Wien.** Anz. 1880. 94—95. [7.*] Mai.)

J. V. Janovsky, Die *Aenderung des Moleculargewichts und das Molecularrefractionsvermögen*. Der Vf. kommt auf Grund ausgeführter Bestimmungen zu dem Resultate, dass Isomere keinen gleichen Brechungsindex besitzen, dass also aus der empirisch von Landolt wie auch von Gladston und Dale aufgestellten Formel zur Berechnung des molecularen Brechungsvermögens

$$M = \sum_1^n P\left(\frac{n-1}{d}\right) + \text{const.}$$

erst dann das richtige moleculare Brechungsvermögen bestimmt werden kann, wenn die optischen Beziehungen der verschiedenen Reihen gekannt sind. Die sich bis jetzt ergebenden Resultate weisen darauf hin, dass das Atomrefractionsvermögen der Elemente in ihren Verbindungen variabel ist und abhängig von der Sättigungscapacität der den Verbindungen zugehörigen Reste. Die Bindung der Kohlenstoffatome ist von untergeordnetem

Einflusse, was aus der Thatsache hervorgeht, dass auch mit gleicher Bindung gekettete Isomere ungleiche Brechungsexponenten besitzen. Bei homologen Reihen entspricht einer gleichen Differenz der Gruppen nur dann eine analoge Differenz der Refractionsexponenten, wenn die Reihen gleich gesättigten, beziehungsweise in der Stellung gleichen Kohlenwasserstoffen angehören. Das Refractionsvermögen ungesättigter Kohlenwasserstoffe ist grösser als der gesättigten. Schliesslich erwähnt der Vf., dass die Bestimmung des Refractionscoëfficienten fester Körper aus ihren Lösungen unzulässig ist, da das Refractionsvermögen vom Aggregatzustande abhängig ist. (Wien. Anz. 1880. 103—4. [3.*] Juni. Reichenberg.)

4. Organische Chemie.

Aug. Belohoubek, *Ueber die Löslichkeit organischer Substanzen.* Nach dem Vf. ist diese in vielen C-, H- und O-haltigen organischen Körpern abhängig, nicht nur von der geringeren Anzahl der C-Atome, sondern hauptsächlich von der Anzahl der O-Atome im Molekül. O-freie Verbindungen sind unlöslich, je sauerstoffreicher sie aber sind, desto leichter sind sie auch löslich. Ferner lösen sich gegenseitig zwei Körper umso leichter, je ähnlicher sie einander in der Struktur sind, und je kleiner die Differenz ihrer Energie ist. (Listy chem. IV. 10. 15. Mai 1880. Prag.)

E. Frankland und **C. C. Graham**, Ueber *eine neue Methode zur Darstellung der Dinitroäthylsäure.* Diese Substanz, $N_2(C_2H_5)OHO$ wurde zuerst durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Stickoxyd dargestellt, doch ist das Verfahren schwierig und unvortheilhaft (Phil. Trans. **147**. 59). Besser ist folgender Weg: 100 g Zinkäthyl werden in ein Destillationsgefäss gebracht und mit soviel Na versetzt, als zur Umwandlung in $ZnNaC_2H_5$ erforderlich ist, wobei man abkühlt. Sobald die Einwirkung vorüber ist, fügt man 100 ccm Benzol hinzu und leitet Stickoxyd durch die Lösung, bis nichts mehr absorbirt wird. Dann lässt man abkühlen und setzt Aether hinzu. Hierdurch wird das Zinkäthyl allmälig zersetzt und die Zersetzung durch Zusatz von Alkohol und Wasser vollendet. Das Zink wird durch CO_2 niedergeschlagen und die Lösung zur Trockne gebracht. Durch Behandlung des Rückstandes mit absolutem Alkohole wird nur Natrium-Dinitroäthylat gelöst, welches man durch Umwandlung in das Kupfersalz reinigt. In einigen Fällen wurden 50 p. c. reines Kupfersalz erhalten. (Chem. News. **41**. 291. 25. [17.*] Juni. London. Chem. Soc.)

Oscar Frölich, Ueber die *Einwirkung von Kohlenoxyd auf die alkoholfreien Natriumalkoholate des Aethyl-, Methyl- und Amylalkohols* bei höherer Temperatur. Geuther hat bereits in Posen 1858 versucht, durch Einwirkung von CO auf Natriumalkoholat Propionsäure zu erhalten, indess vergeblich. Später (1861) will Berthelot ein wenig derselben neben Ameisensäure durch Einwirkung von CO auf Alkalien und alkalische Erden erhalten haben. Endlich giebt Hagemann (1871) an, dass bei 20 stündiger Einwirkung von CO auf K-, resp. Na-Alkoholat eine sehr kleine Menge Propionsäure entsteht. Da bei allen diesen Versuchen nur Temperaturen von 100° angewendet worden sind, ersuchte Vf. auf Veranlassung von Geuther die aufeinander einwirkenden Substanzen auf 190° zu erhitzen. Natriumäthylat im H-strome bereitet und ganz alkoholfrei gemacht, wurde in einem weiten Glasrohre erhitzt und CO, aus gelbem Blutlaugensalz bereitet, bei 190° darüber geleitet, so lange noch Absorption statt fand. (Dies dauerte bei 35 g Aethylat 15 Stunden.) Das Product wurde mit Wasser destillirt, bis aller dabei gebildete Alkohol übergegangen, und dann das Salzgemenge mit Schwefelsäure zersetzt und destillirt. Die im Destillat enthaltene Ameisensäure wurde durch Reduction von Quecksilberoxyd beseitigt, das gelöste Quecksilber mit H_2S niedergeschlagen, filtrirt, der überschüssige H_2S entfernt, nämlich durch Kochen, mit Na_2CO_3 genau neutralisirt und eingetrocknet. Der Rückstand enthielt 26,7 p. c. Na, war also nicht reines propionsaures Salz, sondern wahrscheinlich ein Gemenge von essigsaurem (28,0 p. c. Na) und propionsaurem (24,0 p. c. Na) Natrium. Bei einer zweiten Darstellung gewann Vf. eine grössere Menge dieses gemischten Salzrückstandes und konnte daraus sowohl durch Lösen desselben in Alkohol, als auch durch fractionirte Neutralisation des daraus erhaltenen Säuregemisches *Essigsäure* und *Propionsäure* abscheiden. Die Entstehung der ersteren kann sich nur durch Einwirkung vorhandenen Natriumhydrates auf das Aethylat erklären:

$$C_2H_5ONa + 2\,NaOH = C_2H_3O_2Na + Na_2O + 4H$$

Diese Reaction tritt bei niedrigerer Temperatur in geringerem Umfange ein. Als man Natriumäthylat ebenso behandelte, wurde die Bildung der *Essigsäure* nachgewiesen.

Während also in diesen beiden Fällen die erwartete Reaction eintrat, war dies bei Einwirkung von CO auf *Natriumamylat* nicht der Fall: hierbei entstand *Ameisensäure* und statt der erwarteten Capronsäure eine andere ölförmige höher siedende von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O_2$, welche in die Reihe der Oelsäuren gehört. Man kann sie als eine Valeriansäure betrachten, in welcher entweder zwei Atome H durch den zweiwerthigen Rest C_5H_{10} ersetzt sind, oder als eine Valeriansäure, in der an Stelle von 1 H der einwerthige Rest C_5H_9 getreten ist, also:

$C_4H_7(C_5H_{10})$—COOH	oder	$C_4H_8(C_5H_9)$—COOH
Amylenvaleriansäure		*Amenylvaleriansäure*
(Amylenisopropylessigsäure)		(*Amenylisopropylessigsäure)*

die letztere Formel ist wohl die wahrscheinliche. Die Säure stellt ein eigenthümlich riechendes ziemlich dickes Oel dar und bildet mit Natrium ein nicht krystallinisches, ausserordentlich zerfliessliches und in Alkohol leicht lösliches Natriumsalz. (Lieb. Ann. **202**. 290—98. 11. Mai. Jena.)

A. Geuther und **O. Frölich**, Versuche zur Kenntniss der Bedingungen, unter welchen sich bei *Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumamylat* die in der vorigen Mittheilung beschriebene, höher siedende Säure, $C_{10}H_{18}O_2$, bildet. Dieselbe entsteht nicht 1. durch Einwirkung von Natriumformiat auf Natriumvalerianat, 2. von Natriumformiat auf Natriumamylat, 3. von Natriumformiat auf Natriumamylat und Natriumhydroxyd, 4. bei Einwirkung von CO auf Natriumamylat und Natriumhydroxyd wurden verschiedene Producte erhalten: a) ein bei 208—209° siedendes Keton von 0,845 spec. Gew. bei +12° und angenehmem, an Quitten erinnernden Geruch, wahrscheinlich *Amylvaleron*, $C_{14}H_{28}O$ = $C_4H_8(C_5H_{11})$—CO—C_4H_9, od. aufgelöst $(CH_3)_2$.CH.CH_2—CO—CH_2.C[CH_2.CH_2.CH$(CH_3)_2$]$(CH_3)_2$; b) ein bei 279—285° destillirendes Keton, spec. Gew. 0,836 bei +7°, entweder $C_{14}H_{26}O$, *Amenylvaleron*, $C_4H_8(C_5H_9)$—CO—C_4H_9, oder: $C_{17}H_{32}O$, *Butenylbutylvaleron*, $C_4H_8(C_4H_9)$—CO—$C_4H_8(C_4H_7)$; c) die in der vorigen Abhandlung beschriebene *Amenyl-* oder *Amylenvaleriansäure*. — 5. Bei Einwirkung von CO auf Natriumamylat und Natriumvalerianat entstehen ganz dieselben Producte wie bei 4. Ausserdem wurde eine noch höher siedende Säure gebildet, die übrigens auch bei anderen Versuchen, wenn eine grössere Menge von Amenylvaleriansäure gebildet worden war, auftrat, nämlich $C_{15}H_{26}O_2$, wahrscheinlich *Diamylenvaleriansäure*, $C_5H_8(C_5H_9)_2O_2$.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Bildung der Amenylvaleriansäure und noch höher siedender Producte vorzüglich dann vor sich geht, wenn Kohlenoxyd auf ein Gemenge von Natriumamylat und Natriumvalerianat bei 160° einwirkt (5.) Dabei ist die Wirkung des Kohlenoxydes offenbar die, dass es vom Alkoholat das Natriumoxyl, und von dem Kohlenwasserstoffreste in der Säure 1 Mischungsgewicht Wasserstoff wegnimmt und damit Ameisensäure bildet, dass darauf das Amyl bei dieser Temperatur unter Verlust von Wasserstoff in Amenyl übergeht, welches den Platz des aus der Säure austretenden Wasserstoffes einnimmt, nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_4H_9 \\ CO \\ ONa \end{matrix} + \begin{matrix} C_5H_{11} \\ ONa \end{matrix} + CO = \begin{matrix} C_4H_8(C_5H_9) \\ CO \\ ONa \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ CO \\ ONa \end{matrix} + 2H.$$

Warum nicht Amyl für diesen Wasserstoff eintritt, sondern der um zwei Wasserstoffe ärmere Rest, ist zunächst eine unerklärte Thatsache.

Dass bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumamylat und Natriumhydroxyd (4.) auch beträchtlich viel dieser höher siedenden Säuren gebildet werden, beruht jedenfalls darauf, dass unter dem Einflusse des Natriumhydroxydes das Natriumamylat, wie oben schon in einer Gleichung ausgedrückt wurde, unter Bildung von Wasserstoff und Natriumoxyd in Natriumvalerianat übergeht. (Lieb. Ann. **202**. 298—305. 11. Mai. Jena.)

A. Geuther und **O. Frölich**, Weitere Versuche über die *Einwirkung von Kohlenoxyd auf ein Gemenge von Alkoholat und Salzen von Fettsäuren* in höherer Temperatur. 1. Bei Einwirkung von CO auf Na-Aethylat und Na-Acetat (160—205°) entsteht *normale Buttersäure*, *Diäthylessigsäure*, CH$(C_2H_5)_2$—COOH, *Triäthenylbuttersäure*, $C_6H_4(C_2H_3)_2$—COOH, bei 250—260° siedend, und Mesitylensäure; ferner *Propyl-Diäthylmethylketon*, C_3H_7—CO—CH$(C_2H_5)_2$, und *Diäthylmethyl-Triäthenylpropylketon*, CH$(C_2H_5)_2$—CO—$C_3H_4(C_2H_3)_3$; die letzteren beiden sind secundäre Producte durch Einwirkung der betreffenden Säuren. — 2. Bei Einwirkung von CO auf Na-Methylat und Na-Acetat wird Propionsäure und Pentamethyl-Propionsäure, $C_2(CH_3)_5$—COOH, oder Tetramethyl-Propionsäure, $C_2H(CH_3)_4$—COOH. Aus diesen Resultaten ergiebt sich, dass eine Verwandlung des Methyls (CH_3) in Formyl (CH) durch Wasserstoffverlust unter diesen Umständen nicht eintritt, dasselbe also beständiger ist als das Aethyl, welches doch Aethenylsubstitutionsproducte geliefert hat, und viel beständiger als das Amyl, welches sehr leicht Amenylsubstitutionsproducte entstehen lässt. (Lieb. Ann. **202**. 305—14. 11. Mai. Jena.)

A. Geuther und **O. Frölich**, Mittheilung *einiger mit dem Vorhergehenden im Zusammenhange stehender Versuche*. 1. *Einwirkung von Zink auf Natriumäthylat und Natriumacetat*. Hierbei entstehen dieselben sauren Producte, wie bei der (in der vorigen Abhandlung beschriebenen) Einwirkung von CO auf dasselbe Gemisch, nämlich normale Buttersäure, Diäthylessigsäure und Mesitylensäure. — 2. *Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumäthylat und Natriumhydroxyd*. Der in der vorvorigen Abhandlung unter 4. beschriebene Versuch über die Einwirkung von CO auf ein Gemenge von NaOH und Na-Amylat hatte die gleichen Producte ergeben, wie bei der Anwendung von Amylat u. Va-

lerianat; deshalb wurde derselbe mit Natriumäthylat wiederholt. Hierbei aber wurde kaum etwas Keton und substituirte Säure, dagegen viel Ameisensäure gebildet. — 3. *Einwirkung von CO auf Natriumhydroxyd.* Die Bildung der Ameisensäure geht bei Anwendung trocknen NaOH u. Erhitzen auf 160° viel leichter und vollständiger von statten, als beim Erhitzen von befeuchtetem auf 100°. Hierbei bildet sich, wie es scheint, auch etwas einer höheren (Essig-?) Säure, vielleicht secundär nach:

$$3CO + 4NaOH = 2CO_3Na_2 + OH_2 + CH_2CO + NaOH + CH_2 = C_3H_3NaO_2.$$

4. *Einwirkung von CO arf Aethylen und NaOH.* Die Bildung von $C_2H_4O_2$ unter 3. liess vermuthen, dass sich bei Gegenwart von C_2H_4 Propionsäure bilden würde. Die Analyse des Productes macht dies in der That wahrscheinlich. — 5. *Einwirkung von CO auf Natriumphenylat.* Eine solche findet bei 160° nicht statt. (Lieb. Ann. **202**. 314—320. 11. Mai. Jena.)

A. **Loos**, *Einwirkung von Kohlenoxyd auf ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumvalerianat.* Vf. erhielt zuerst eine Oenanthylsäure, die sich als *Aethylisopropylessigsäure*, $C_5H_9(C_2H_5)O_2$, erwies; ferner *Di-*, *Tri-* und *Octäthenyläthylvaleriansäure*. Wahrscheinlich entstehen der Reihe nach sämmtliche Glieder der folgenden Reihe.

$C_5H_8(C_2H_3)(C_2H_5)O_2$ = Monäthenyläthylvaleriansäure,
$C_5H_7(C_2H_3)_2(C_2H_5)O_2$ = Diäthenyläthylvaleriansäure (gef.),
$C_5H_6(C_2H_3)_3(C_2H_5)O_2$ = Triäthenyläthylvaleriansäure (gef.),
$C_5H_5(C_2H_3)_4(C_2H_5)O_2$ = Teträthenyläthylvaleriansäure,
$C_5H_4(C_2H_3)_5(C_2H_5)O_2$ = Pentäthenyläthylvaleriansäure,
$C_5H_3(C_2H_3)_5(C_2H_5)O_2$ = Hexäthenyläthylvaleriansäure,
$C_5H_2(C_2H_3)_7(C_2H_5)O_2$ = Heptäthenyläthylvaleriansäure,
$C_5H(C_2H_3)_8(C_2H_5)O_2$ = Octäthenyläthylvaleriansäure (gef.).

Ferner konnten folgende Ketone aufgefunden werden: 1. *Aethylisobutylketon*, $(CH_3)_2CHCH_2-CO-C_2H_5$. — 2. Ein Keton $C_{15}H_{30}O$. Dasselbe kann entstanden gedacht werden aus vorhandenem valerians. Salze und dem Salze einer *Triäthylvaleriansäure* nach der Gleichung:

$$C_5H_9NaO_2 + C_{11}H_{21}NaO_2 = C_{15}H_{30}O + Na_2CO_3.$$

Eine Triäthylvaleriansäure ist aber unter den entstandenen sauren Producten nicht aufzufinden gewesen, an ihrer Stelle dagegen die Diäthenyläthylvaleriansäure mit einem um vier Mischungsgewichte geringeren Wasserstoffgehalte, welche mit Valeriansäure ein Keton von der Formel $C_{15}H_{26}O$ hätte liefern müssen. Die gefundenen Zahlen weichen aber von den sich dafür berechnenden, wie obige Zusammenstellung zeigt, so bedeutend ab, dass die letztere Formel für das Keton nicht zulässig erscheint, und also entweder die Annahme einer mit gebildeten Triäthylvaleriansäure, oder aber die Annahme einer bei der Bildung des Ketons aus der Diäthenyläthylvaleriansäure statthabenden, durch Aufnahme von Wasserstoff bedingten Umwandlung des Aethenyls in Aethyl gemacht werden muss. — 3. $C_{23}H_{42}O$ oder $C_{23}H_{40}O$, welches wahrscheinlich durch Wechselzersetzung von Salzen einer Triäthylvaleriansäure und einer Triäthenyläthylvaleriansäure nach

$$C_{11}H_{21}NaO_2 + C_{13}H_{19}NaO_2 = C_{23}H_{40}O + Na_2CO_3$$

entstanden ist. — 4. $C_{27}H_{46}O$ oder $C_{27}H_{44}O$, entstanden aus Säuren mit C_{15} und C_{13} oder C_{17} und C_{11}, oder C_{19} und C_9, oder C_{21} und C_7, oder C_{23} und C_5. — 5. Ein wahrscheinlich gemengtes Product: $C_{45}H_{58}O$, oder $C_{45}H_{62}O$, oder $C_{45}H_{66}O$. ((Lieb. Ann. **202**. 321 bis 330. 11. Mai. Jena.)

A. **Loos**, *Einwirkung von Kohlenoxyd oder Zinkstaub auf Natriumvalerianat für sich.* Die Versuche von Geuther und Frölich und die vorstehenden von Loos haben gezeigt, dass bei der Behandlung eines Gemisches von Alkoholat und Salz in der Hitze mit Kohlenoxyd oder Zinkstaub Alkylreste für Wasserstoff in die Säure eintreten. Es war nun auch zu versuchen, ob, wenn man an Stelle des Alkoholates ein zweites Mischungsgewicht Salz anwendet, d. h. wenn man Kohlenoxyd oder Zink nur auf Salz bei höherer Temperatur einwirken lässt, man nicht eine analoge Substitution des Wasserstoffes in der Säure durch den Säurerest erreichen kann. Die Baldriansäure schien der Leichtigkeit halber, mit welcher bei ihr die Substitution erfolgt, vor Allem dazu geeignet. Um zu sehen, ob also die Einwirkung mit Kohlenoxyd nach der Gleichung

$$C_5H_9NaO_2 + C_5H_9NaO_2 + CO = C_5H_8(C_5H_9O)NaO_2 + CHNaO_2$$

verliefe und eine Valerylvaleriansäure entstünde, wurde über ganz trocknes Natriumvalerianat bei einer Temperatur von 190° trockenes Kohlenoxyd längere Zeit geleitet. Eine Absorption des Gases wurde dabei indess nicht wahrgenommen. Eine Einwirkung fand auch in der That nicht statt, wie die nachherige Lösung des Salzes in Wasser ergab und die Untersuchung der durch Schwefelsäure aus demselben wieder abgeschiedenen Säure, welche sich als reine Valeriansäure erwies, zeigte. Auch als trockenes, fein gepulvertes Natrium-

valerianat, mit der dreifachen Menge ganz trockenen Zinkstaubes innig gemischt, in einer Retorte im Oelbade auf 220° zwei Tage lang erhitzt wurde, hatte eine Einwirkung nicht stattgefunden. (Lieb. Ann. **202.** 330—31. 11. Mai. Jena.)

C. Vincent und **Delachanal**, Ueber *eine Verbindung des Allylalkohols mit Baryt.* Veranlasst durch die Notiz von Destrem (S. 392) theilen die Vff. mit, dass sie durch Einwirkung von gepulvertem Barytanhydrid auf Allylalkohol eine aus kleinen mikroskopischen Nadeln bestehende Masse erhalten haben, welche bei der Destillation mit Wasser wieder Allylalkohol giebt und 62 p. c. BaO enthält, statt 56,88, wie die Formel C_3H_6O, BaO verlangt. Die Untersuchung wird fortgesetzt. (C. r. **90.** 1360—61. [5.*] Juni.)

M. Nevole, *Ueber die Oxydation des primär-tertiären Butylglykols.* Auffallender Weise wirken Oxydationsmittel darauf wasserentziehend ein; es entsteht Isobutylaldehyd, dessen Polymere und Substanzen, die sich der näheren Untersuchung entziehen. (Listy chem. IV. 11. 15. Mai 1880. Prag.)

Otto Pettersson und **Gerhard Ekstrand**, Anwendung der Dumas'schen Methode *zur Untersuchung des Gaszustandes wasserfreier und wasserhaltiger Ameisensäure und Essigsäure.* Gefunden wurden für I. CH_2O_2 (Siedep. 100,5°); II. CH_2O_2 + 1,262 p. c. H_2O (Siedep. 101°—101.5°); III. CH_2O_2 + 2,038 p. c. H_2O (Siedep. 101,2°—101,5°); IV. CH_2O_2 + 10,579 p. c. H_2O (Siedep. 105,3—105,4°). — V. $C_2H_4O_2$ (Siedep. 117,1°); VI. $C_2H_4O_2$ + 1,130 p. c. H_2O (Siedep. 114,9°—115,1°); VII. $C_2H_4O_2$ + 1,945 p. c. H_2O (Siedep. 115,1°); VIII. $C_2H_4O_2$ + 8,414 p. c. H_2O (Siedep. 108,5°—109,0°) folgende Dampfdichte im Mittel

Temperatur	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
111,5°	2,383	2,215	2,191	—	—	—	—	—
160,0°	1,816	1,705	—	1,480	2,669	2,549	2,501	2,298
214,0°	1,625	1,584	—	1,428	2,223	2,148	—	2,122

Die Siedepunkte sind sämmtlich bei 749 mm bestimmt. Mit zunehmendem Siedepunkte steigt der Siedepunkt bei der Ameisensäure und sinkt bei der Essigsäure. Der Wassergehalt vermindert die Dampfdichte der Hydrate. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1194—95. 28. [14.] Juni. Upsala.)

H. Gutknecht, Ueber die *Nitrosopropionsäure.* Vf. macht zunächst einige nachträgliche Mittheilungen über die in seiner letzten Arbeit beschriebene, aus dem Nitrosoaethyläthylketon erhaltene Base und theilt dann die Resultate einer Untersuchung der von Meyer und Züblin entdeckten α-Nitrosopropionsäure mit: Ag-salz CH_3—CHNO—COOAg, Ba-salz $(CH_3—CHNO—COO)_2Ba$, Cu-salz, basisch, CH_3—CHNO—COOCu—O—CuOOC—ONHC—CH_3. Durch Reduction (Sn in HCl) entsteht *Alanin*, durch Oxydation nicht Nitropropionsäure, sondern *Aethylnitrolsäure.* (Ber. Chem. Ges. **13.** 1116—19. 4. Juni. Zürich.)

Eug. Demarçay, Ueber die *Tetrin- und Oxytetrinsäure* und deren Homologen. Behandelt man Natriumacetessigäther, CH_3—CO—CHNa—$CO_2C_2H_5$ mit neuem Alkyljodür XJ, so erhält man einen substituirten Acetessigäther, CH_3—CO—CH(X)—$CO_2C_2H_5$. Lässt man auf einen solchen, z. B. den Methylacetessigäther, Brom einwirken, so tritt je nach der Menge des Broms eine der folgenden Reactionen ein:

$$CH_3—CO—CH(CH_3)—CO_2C_2H_5 + Br_2 = HBr + CH_3—CO—CBr(CH_3)—CO_2C_2H_5,$$
$$CH_3—CO + CH(CH_3)—CO_2C_2H_5 + 2Br_2 = 2HBr + CH_2Br—CO—CBr(CH_3)—CO_2C_2H_5,$$

wie aus den Arbeiten von Wislicenus und Conrad etc. bekannt.

Ueberlässt man das rohe Reductionsproduct sich selbst, so erleidet der bromirte Aether durch die gleichzeitig entstandene HBr eine Spaltung, die sich leicht nach den allgemeinen Eigenschaften dieser Aether voraussehen lässt:

$$CH_3—CO—CBr(CH_3)—CO_2C_2H_5 + HBr = CH_3—CO—CHBr—CH_3 + CO_2 + C_2H_5Br,$$
$$CH_2Br—CO—CBr(CH_3)—CO_2C_2H_5 + HBr = CH_2Br—CO—CHBr—CH_3 + CO_2 + C_2H_5Br.$$

Je nach den Umständen geht diese Zersetzung mehr oder weniger rasch von statten. Durch Behandlung mit Kalilauge wird das Gemenge des gebromten Ketons und des nicht zersetzten Aethers lebhaft zersetzt:

$$CH_3—CO—CHBr—CH_5 + H_2O = C_4H_4O_2 + HBr + HBr + 2H_2;$$

Dem Deshydrogenationsproduct, $C_4H_4O_2$ oder vielmehr seinem Hydrate $3C_4H_4O_2 + H_2O$ entsprechen Hydrogenationsproducte, welche in folgenden zwei gleichzeitig verlaufenden Reactionen entstehen:

$$CH_3-CO-CBr(CH_3)-CO_2C_2H_5 + H_2 + 2H_2O = C_2H_6O + HBr + CH_3-CH(OH)-C(OH)(CH_3)-CO_2H$$

Dimethylglycerinsäure

$$CH_3-CO-CBr(CH_3)-CO_2C_2H_5 + H_2 = HBr + CH_3-CO-CH(CH_3)-CO_2C_2H_5.$$

Nur der auf solche Weise regenerirte Acetylmethylessigäther wird durch das alkoholische Kali zersetzt, indem er einerseits Aceton und Kohlensäure, und andererseits Essigsäure, Propionsäure und Alkohol giebt. Aus diesen Gleichungen ergiebt sich, dass wenn das *ganze* Gemenge des Acetons mit dem bromirten Aether zersetzt werden soll, von dem letzteren nur ein Drittel durch HBr zersetzt worden sein darf. Es wird sich weiter unten zeigen, wie man diese Bedingung realisirt.

Das zweifach bromirte Product giebt mit alkoholischem Kali eine ganz analoge Reaction:

$$CH_2Br = CO-CHBr-CH_3 + 2H_2O = 2HBr + 2H_2 + C_4H_4O_3$$

Zugleich mit dem Hydrat, $3C_4H_4O_3 + H_2O$ entstehen durch Hydrogenation Säuren, von denen mehrere identisch mit den im vorigen Falle gebildeten sind; doch hat Vf. diese Reaction noch nicht genau genug studirt.

Die Homologen des Acetessigäthers verhalten sich ganz analog, und die entsprechenden Reactionsgleichungen kann man sich leicht entwickeln. Vf. hat den Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl- und Methyläthyl-Acetessigäther studirt. Die dabei entstehenden Teteyl- und Oxyteteylsäuren nebst ihren Homologen bilden den Gegenstand der vorliegenden Abhandlung.

Um den *Bromacetylmethylessigäther* darzustellen, verfährt man folgendermaassen. Acetylmethylessigäther ($^1/_4$ bis $^1/_2$ Mol.) wird mit einer kleinen Menge Wasser (4 bis 5 g für $^1/_4$ Mol. des Aethers) versetzt, um die HBr zurückzuhalten, welche bei ihrem Entweichen einen Theil des Broms mit fortreissen würde. Letzteres ($^1/_4$ oder $^1/_2$ Mol. des Aethers) wird in kleinen Portionen zugefügt. Man kühlt nach jedem Zusatze durch Umschwenken des Gefässes in kaltem Wasser ab (15° ungef.). Hierauf lässt man das Product in einem lose verschlossenen Gefässe 10—11 Stunden lang stehen (bei 20° Lufttemperatur). Nach dieser Zeit wird der dritte Theil des Aethers durch den HBr zersetzt sein, und im Ballon findet sich eine braunschwarze Flüssigkeit, nach Bromaceton riechend, welche beim geringsten Schütteln stark schäumt unter Entwickelung von Kohlensäure. Es ist ein Gemenge von Bromaceton, gebromtem Aether und Aethylbromid. Dies wird mit seinem 3- bis 4fachen Volum Wasser versetzt, worauf sich ein Oel abscheidet, das schwerer als Wasser, hellbraun und frei von HBr ist, welcher im Wasser gelöst bleibt. Man setzt dieses Oel in kleinen Mengen zu alkoholischem Kali, welches aus 38—40 g Kali und etwas mehr Alkohol, als zu seiner Bedeckung nöthig ist, bereitet wurde. Die Reaction ist äusserst lebhaft und muss nach jedem neuen Zusatze durch Abkühlung in Wasser gemässigt werden. Nach Beendigung derselben verjagt man den Alkohol durch einen Wasserdampfstrom, wobei zugleich das Aceton und verschiedene Condensationsproducte desselben, welche unter der Einwirkung des Alkalis entstanden waren, entweichen. Alle Säuren aber werden durch das Kali zurückgehalten; man scheidet sie durch Salzsäure ab, welche ein lebhaftes Aufbrausen von CO_2 veranlasst.

Der Punkt, auf den hierbei das meiste ankommt, ist die Zersetzung des gebromten Aethers durch HBr: die Menge des Wassers, die Dauer der Digestion des gebromten Productes und die Temperatur müssen genau beobachtet und den Umständen entsprechend geregelt werden. Durch einen Versuch mit 2 bis 3 g Aether lassen sich diese Verhältnisse für jeden einzelnen Fall leicht ausfindig machen.

Die Trennung der durch die HCl abgeschiedenen Säuren bietet, was die Tetrinsäure anlangt, keine Schwierigkeiten. Beim Abkühlen scheidet sich der grösste Theil derselben aus, gemischt mit etwas harziger Substanz. Was in den Mutterlaugen gelöst bleibt, wird durch Aether extrahirt und die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die Salzlösung hält den grössten Theil der Essig-, Propion- und Dimethylglycerinsäure zurück; eine kleine Menge davon wird aber durch den Aether gelöst.

Um die höheren Homologen der Tetrinsäure zu gewinnen, verfährt man beim Bromiren, bei der Digestion des gebromten Productes und bei der Zersetzung durch alkoholisches Kali gerade so wie oben angegeben, indem man Sorge trägt, für jeden neuen Fall die günstigsten Bedingungen herzustellen. Man verjagt den Alkohol durch Wasserdampf und scheidet die Säuren durch HCl ab. Die Flüssigkeit wird dann mit dem fünf- bis sechsfachen Volum Wasser versetzt und destillirt, bis nur noch Wasserdampf übergeht. Die Pentin- und Hexinsäuren bleiben dann in den Mutterlaugen; man extrahirt sie durch Aether, welchen man verdampfen lässt und vereinigt sie durch Krystallisation aus siedendem Wasser. Die Destillate enthalten die fetten Säuren und den grössten Theil der Glycerinsäuren. Die Darstellung der Oxytetrinsäure und ihrer Homologen gleicht dem oben beschriebenen Verfahren durchaus: $^1/_4$ Mol. Aether wird mit 25 g Wasser versetzt und mit $^1/_2$ Mol. Brom behandelt:

nach jedem Bromzusatze kühlt man ab; aber wenn man die Hälfte zugesetzt hat, kann man den Rest auf einmal nachgiessen; die Reaction tritt nicht sofort ein. Man schüttelt das Gemenge und überlässt es sich selbst; die Entfärbung erfolgt freiwillig. Nach mehrstündiger Digestion behandelt man das Product, wie vorher beschrieben, doch wendet man eine grössere Menge Kali an. Nach beendigter Reaction verjagt man den Alkohol durch Wasserdampf; hierbei entweicht zugleich etwas Aceton und kleine Mengen weniger flüchtiger Producte. Die Kalilösung wird nach dem Uebersättigen mit Salzsäure und Zusatz von Wasser destillirt, um die flüchtigen organischen Säuren zu trennen. Die Oxytetrinsäure oder deren Homologe, welche in den Mutterlaugen bleiben, werden mit Aether extrahirt und durch Verdampfung gewonnen. Die übrigen Producte dieser Reaction sind viel weniger studirt, als die von der Darstellung der Tetrinsäure und deren Homologen.

Tetrinsäure, $3(C_4H_4O_2),H_2O$. Die rohe Säure ist braun und krystallisirt. Man reinigt sie zuerst durch Krystallisation aus Wasser, welches eine schwarze harzige Substanz abscheidet. Die letzten dicken Mutterlaugen werden mit denen von der Krystallisation vereinigt und liefern durch ein langes Reinigungsverfahren (nicht näher beschrieben) ein Gemenge von Tetrin- und Oxytetrinsäure, welche man durch alkoholisches Chloroform, das nur die erstere löst, trennt. Im reinen Zustande ist die Tetrinsäure farblos, krystallisirt in triklinen Prismen, welche, durch rasche Krystallisation erhalten, die Form langer weisser, glänzender, zerbrechlicher Nadeln haben; durch langsame Verdampfung der wässerigen Lösung erhält man compacte, gut ausgebildete, stark lichtbrechende Krystalle. Meist besitzen sie eine schwache bernsteingelbe Färbung infolge einer geringen Verunreinigung. Die Tetrinsäure schmilzt bei 189° und siedet erst bei 260—280° unter Zersetzung. In der Wärme und im Strome eines indifferenten Gases sublimirt sie in schönen Krystallen. Sie ist sehr löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Aether, wenig löslich in kaltem Wasser, kaum löslich in Chloroform, doch ziemlich gut löslich in einem siedenden Gemenge von Chloroform und Alkohol, woraus sie sich bei der Abkühlung zum grössten Theile abscheidet. Ihr Geruch ist schwach und erinnert an Propionsäure; der Geschmack und die Reactionen sind scharf sauer; sie zersetzt alkalische Carbonate und giebt Salze, welche im Allgemeinen mit Leichtigkeit krystallisiren. Die Zusammensetzung dieser Salze giebt Aufschluss über die Constitution der Säure, insofern sie sich auf drei verschiedene Typen beziehen lassen. Der einfachste Typus ist $C_4H_4O_2 + CuO$; der zweite $2C_4H_4O_2 + BaO$, der dritte endlich, welcher am häufigsten vorkommt: $5C_4H_4O_2 + 2M_2O$ (wo M z. B. NH_4, Na, $^1/_2$Ba etc.). Geht man von der Formel der Säure $3C_4H_4O_2 + H_2O$ aus, so ist $C_4H_4O_2$ ein Radical, welches sich nach der Art gewisser Mineralanhydride (WoO_3, CrO_3 etc.) in einem Molekül anhäufen kann. Die Zersetzungen der Tetrinsäure werden diese Auffassung bestätigen.

Folgende Salze, deren Beschreibung hier übergangen werden mag, wurden untersucht: Ammonsalz, $5C_4H_4O_2,2(NH_4)_2O$; Ag-Salz, $5C_4H_4O_2,2Ag_2O$; K-Salz, $5C_4H_4O_2,2K_2O$; Na-Salz, $5C_4H_4O_2,2Na_2O$; Ba-Salze, $5C_4H_4O_2,2BaO,3H_2O$ und $2C_4H_4O_2,BaO,H_2O$; Ca-Salz, $5C_4H_4O_2,2CaO,2H_2O$; Mg-Salz, $5C_4H_4O_2,2MgO,10H_2O$; Zn-Salz, $5C_4H_4O_2,2ZnO,H_2O$; Cu-Salz, $C_4H_4O_2,CuO$; Pb-Salz; Fe-Salz.

Die Tetrinsäure scheint sich durch längeres Erhitzen mit Wasser auf 150° nicht zu zersetzen; mit verdünnter Salzsäure giebt sie bei dieser Temperatur ein schwarzes Harz, welches wie Crotonaldehyd riecht. In Schwefelsäure löst sie sich selbst bei 100° unverändert auf. Mit Kali und einer kleinen Menge Wasser auf 150° oder etwas weniger erhitzt, spaltet sie sich unter Fixirung von Wasser in Ameisen- und Propionsäure:

$$C_4H_4O_2 + 2H_2O = CH_2O_2 + C_3H_6O_2.$$

Diese Spaltung geht ganz glatt ohne Nebenproducte von statten. Die Tetrinsäure fixirt Brom und giebt damit einen öligen Körper, welcher sich ziemlich leicht zersetzt, aber trotzdem unter Wasser einige Tage aufbewahrt werden kann; dann bräunt er sich allmälig und wird zuletzt schwarz und klebrig. Durch gewöhnliche Salpetersäure wird sie in der Kälte langsam oxydirt, rasch beim Erwärmen, wobei sie vollständig anbrennt. Rauchende Salpetersäure giebt kleine Mengen nitrirter, krystallisirter Körper; je nach der Einwirkungsdauer sind diese entweder unlöslich oder löslich in Aether mit schöner blauer Farbe. Mit Kaliumpermanganat erhält man Kohlensäure und Essigsäure. Natriumamalgam und Zink und Salzsäure oder Schwefelsäure scheinen ohne Einwirkung zu sein. Phosphorchlorid greift die Tetrinsäure langsam an unter Entwickelung von HCl:

$$3C_4H_4O_2 + H_2O + 4PCl_5 = 2HCl + 4PCl_3O + 3C_4H_4OCl_2.$$

Das Reactionsproduct scheidet mit Wasser ein Oel ab, welches gut gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt, bei 172° und gewöhnlichem Drucke ohne Veränderung übergeht, woraus folgt, dass die Formel $C_4H_4Cl_2O$ und nicht eine multiple die richtige ist. Im reinen Zustande ist die Verbindung farblos von schwachem Geruch, stösst an der Luft HCl-Dämpfe aus, siedet bei 172° unverändert, schwärzt sich aber bei länger fortgesetztem Erhitzen, sowie auch bei höherer Temperatur; spec. Gew. 1,471 bei 10,5°. Durch Alkohol

bei 150°, Wasser, Kali und Ammoniak bei 100° wird sie nicht wahrnehmbar angegriffen: selbst alkoholisches Kali reagirt beim Sieden nur äusserst langsam. Durch Chlor wird sie in eine prächtig krystallisirende Verbindung, $C_4H_4Cl_4O$, schmelzbar bei 49°, umgewandelt, welche sich langsam zersetzt; mit Brom erhält man ebenfalls ein durch sein äusseres Ansehen ausgezeichnetes Product, $C_4H_4Cl_2Br_2O$, welches bei 60° unter Entwickelung von Brom und Bromwasserstoff schmilzt; in der Kälte durch Wasser, Alkohol, Kali und Ammoniak nicht geändert, in der Wärme aber durch Alkohol lebhaft angegriffen wird, wobei sich unter anderen Producten auch eine schwache, bei 96,5—97,5° schmelzende krystallisirte Säure bildet. — Rauchende Salpetersäure löst das Tetrinchlorid leicht; Wasser scheidet daraus ein schweres dickes Oel von sehr stechendem Geruche ab, welches in Ammoniak unter Stickstoffentwickelung löslich ist. Wenn es mehrere Monate in einer offenen Röhre aufbewahrt wird, so gesteht das Tetrinchlorid zu einer bei 98—99° schmelzenden, krystallinischen, flüchtigen Säure, welche einer Chlorbestimmung nach recht wohl Chlorcrotonsäure sein könnte; doch haben andere Proben nicht das gleiche Resultat ergeben.

Pentinsäure, $3C_5H_6O_2,H_2O$. Diese wird, wie oben angegeben, aus dem Acetyläthylessigäther bereitet und durch Umkrystallisiren aus Wasser und Chloroform gereinigt, sie bildet grosse orthorhombische Prismen, die nach einer Richtung gut spaltbar sind, ist in Wasser weniger löslich, als die Tetrinsäure, aber ziemlich leicht löslich in siedendem Chloroform, schmilzt bei 128° und lässt sich nicht unzersetzt destilliren; ihre Reaction ist deutlich sauer. Ca-Salz, $5C_5H_6O_2, 2CaO, 2H_2O$; Ba-Salz, $2C_5H_6O_2,BaO$. Die Pentinsäure färbt Eisenchlorid violet, geht in der Kalischmelze in Ameisen- und Buttersäure über, ganz analog der Tetrinsäure:

$$C_5H_6O_2 + 2H_2O = C_4H_8O_2 + CH_2O_2,$$

giebt mit Salpetersäure ein in Kali lösliches Nitroproduct, fixirt Brom unter Bildung eines Oeles, welches sich unter Wasser erst nach mehreren Wochen schwärzt, und bildet mit PCl_5 ein Chlorid $C_5H_6Cl_2O$, das bei 189—191° siedet und Chlor und Brom, wie sein niederes Homologes, fixirt.

Hexinsäure, $3C_6H_8O_2,H_2O$, entsteht aus dem Acetylpropylessigäther, bildet grosse, farblose, bei 126° schmelzende Nadeln, ist weit weniger in Wasser löslich als die vorigen, aber leichter in Chloroform; spaltet sich in der Kalischmelze in Ameisen- und Valeriansäure. Ihr Chlorid, $C_6H_8Cl_2O$, ist farblos und unzersetzt nicht flüchtig.

Isohexinsäure, $3C_6H_8O_2,H_2O$, derivirt vom Acetylisopropylessigäther; durch langsame Verdunstung ihrer ätherischen Lösung erhält man sie in mehr als 3 cm langen Krystallen, welche sich beim Aufbewahren in Ameisen- und Valeriansäure spalten, ebenso mit wässerigem Kali bei 150°. Die aus Wasser krystallisirte Säure verändert sich weniger leicht. Sie schmilzt bei 124°, färbt Eisenchlorid rothviolet und giebt schön krystallisirte Salze: Ba-Salz, $5C_6H_8O_2,2BaO,16H_2O$; Chlorid, $C_6H_8OCl_2$, flüssig, giebt mit Brom eine feste, aus Alkohol krystallisirbare Verbindung, die bei 96° schmilzt.

Heptinsäure, $3C_7H_{10}O_2,H_2O$. Hiervon müssen mehrere isomere existiren, welche von den verschiedenen Acetylbutylessigäthern abstammen. Die einzige Säure dieser Zusammensetzung, welche Vf. gewann, ist die vom Gährungs-Isobutylalkohol abstammende. Sie besitzt nach mehrmaligem Umkrystallisiren das Aussehen der Benzoësäure, ist sehr wenig löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser und Chloroform, schmilzt bei 150—151°, färbt Fe_2Cl_6 rothviolet und besitzt deutlich saure Eigenschaften. Ihr Ba-Salz $5C_7H_{10}O_2$, $2BaO,10H_2O$. Sie spaltet sich mit Kali in Ameisen- und Capronsäure, giebt mit Brom ein flüssiges Additionsproduct. Der Vf. hat ferner aus dem Acetylmethyläthylessigäther die entsprechende Säure darzustellen versucht, doch ohne Erfolg.

Oxytetrinsäure, $3C_4H_4O_3,H_2O$. Diese bildet im reinen Zustande, aus Wasser umkrystallisirt, kleine, zu kugeligen Massen angehäufte Nadeln; aus Alkohol erhält man Krystalle von mehreren Millimetern Länge, wobei sich aber ein Theil ätherificirt; sie schmilzt bei 203—204° und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 280°; sie ist leicht löslich in siedendem Wasser, in Alkohol und Aether, unlöslich in Chloroform, reagirt scharf sauer und giebt wohl krystallisirte Salze. NH_4-Salz, $3C_4H_3(NH_4)O_3,(NH_4)_2O$; Ag-Salz, $3C_4H_3AgO_3$, Ag_2O; K-Salz, $3C_4H_3KO_3,K_2O$; Na-Salz, $3C_4H_3NaO_3,Na_2O$; Ba-Salz, $3C_4H_3baO_3,BaO$; Ca-Salz, $3C_4H_3caO_3,CaO$; Pb-Salz, $3C_4H_3pbO_3,PbO$; Cu-Salz, $3C_4H_3cuO_3,CuO$. — Die Oxytetrinsäure ätherificirt sich leicht: sie giebt mit PCl_5 nach der Gleichung:

$$3C_4H_4O_3 + H_2O + 7PCl_3O + 5HCl + 3C_4H_3Cl_3O$$

ein Oel, welches sich mit Alkohol in einen Aether umwandelt:

$$C_4H_3Cl_3O + 3C_2H_5OH = 3HCl + C_4H_3O(C_2H_5O)_3,$$

der eine dickliche klare Flüssigkeit von schwachem aromatischen Geruche bildet und bei 225° siedet. Mit Ammoniak giebt er ein Amid, welches nicht dem Aether, sondern der Oxytetrinsäure entspricht:

$$3C_4H_3O(OC_2H_5)_3 + 2H_2O + 5NH_3 = 9C_2H_6O + C_{12}H_9O_5(NH_2)_5,$$

was gut der Reaction:

$$3C_4H_3(NH_4)O_3,(NH_4)_2O - 5H_2O = C_{12}H_9O_5(NH_2)_5$$

entspricht. Dies Amid krystallisirt leicht in mehreren Millimeter langen Blättern, schmilzt bei 177—177,5°; es entsteht übrigens leichter durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf $C_4H_3Cl_3O$.

Man kann noch einen anderen Aether der Oxytetrinsäure erhalten, wenn man das Chlorid $C_4H_3Cl_3O$ mit viel Alkohol mischt, dabei jede Erhitzung vermeidet und wässeriges Ammoniak zusetzt, worauf beim Abdampfen schöne glänzende Nadeln des Amidäthers, $C_4H_3O(OC_2H_5)_2(NH_2)$, entstehen, schmelzbar bei 68—69°, nach den Gleichungen:

$$C_4H_3Cl_3O + 2C_2H_6O = 2HCl + C_4H_3ClO(OC_2H_5)_2 C_4H_3ClO(OC_2H_5)_2 + NH_3 = HCl + C_4H_3O(OC_2H_5)_2(NH_2).$$

Dieser Amidäther zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser unter Entwickelung von Ammoniak in einen Körper, welcher wahrscheinlich der Aether $C_4H_3O(OC_2H_5)_2OH$ ist, nach

$$C_4H_3O(OC_2H_5)_2(NH_2) + H_2O = C_4H_3O(OC_2H_5)_2(OH) + NH_3.$$

Dieser Aether ist flüssig, dichter als Wasser, von schwachem aromatischem Geruche.

Durch schmelzendes Kali wird die Oxytetrinsäure in Essigsäure, Oxalsäure u. Ameisensäure unter H-Entwickelung zersetzt; mit Kaliumpermanganat erhält man Essigsäure und Kohlensäure, mit Salpetersäure hauptsächlich Oxalsäure. Durch nascirenden H wird sie in *Hydroxytetrinsäure*, $C_4H_4O_3$, umgewandelt (durch Zn und Schwefelsäure), welche äusserst leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, aber nicht zerfliesslich ist. Die Krystalle schmelzen bei 111° und destilliren nicht unzersetzt. Sie ist stark sauer und giebt Salze, welche der Formel $C_4H_5O_3M + C_4H_4O_3M_2$ entsprechen ($M = \frac{1}{2}$ Ba, Ag, Na etc.); dargestellt wurden das Ag-, Cu-, Ba- und NH_4-Salz. Die Hydroxytetrinsäure ätherificirt sich durch Alkohol und giebt damit ein aromatisches, in Wasser unlösliches Oel. Mit PCl_5 giebt sie ein Chlorid, welches durch Wasser leicht zersetzt wird. [Forts. folgt.] (Bull. Par. [N. S.] **33**. 516—25, 575—80. 5. u. 20. Juni. Soc. Chim.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

A. de Schultzen, *Künstliche Darstellung des Analcins* durch Erhitzen einer Lösung Natronwasserglas oder -hydrat mit einem aluminiumhaltigen Glase auf 180—190° 8 Stunden lang. (C. r. **90**. 1493—95. [21.*] Juni. Paris.)

F. Muck, Ueber zwei *neue Mineralvorkommen* auf der Grube Schwelm: erdiges amorphes *Eisencarbonat; Sulfatallophan*. (Z. f. B.-, H.- u. Sal.-Wes. **28**. Sep.-Abdr. 7 S.)

Julius Stoklasa, Chemische Untersuchungen über einige *Fossilien der böhmischen Kreideformation*. I. *Koprolithen*. Der Phosphorsäuregehalt ist sehr schwankend, zwischen 3 und 4 p. c., jedenfalls geringer als in den Koprolithen der Dyasformation. Der Ueberzug ist immer ärmer an P_2O_5 als der Kern. Dieser besteht aus phosphorsaurem u. kohlensaurem Kalk, oft enthält er auch kleine Mengen von Eisenphosphat. Der Ueberzug ist durch den Verwitterungsprocess entstanden; er besteht meist aus Eisenphosphat, zuweilen mit Calciumphosphat, Calciumsilicat und Aluminiumsilicat. — II. *Lepidendron longissimum*. Die Phosphorsäure kommt als Ca-, Eisen- und Aluminiumphosphat vor. — III. *Zähne der Haifische*. Das ursprüngliche Ca-Phosphat ist fast vollständig in Fe-Phosphat umgewandelt, wahrscheinlich durch von aussen eingedrungene Lösung. (Landw. Vers.-Stat. **25**. 1—99. Juli. [Januar.] Wien.)

J. Mactear, Ueber die *Bildung schwefelhaltiger Mineralwässer*. (Chem. N. **41**. 236 u. 237. 21. Mai. [19.* April.] Glasgow, Philos. Soc.)

C. T. Kingzett, Ueber *organische Substanzen im Wasser*. (Chem. N. **41**. 254 bis 5. 4. Juni.)

P. Giermanski, Ueber die *Menge der festen Substanzen des Weichselwassers* bei Czernichow (Galizien) zur Zeit seines höchsten Standes für die Jahre 1878—79. (Landw. Vers.-Stat. **25**. 285—89. Juli.)

J. Lawrence Smith, Ueber den *Meteorit von Estherville* (Emmet-County, Jowa, V. St.), gefallen am 10. Mai 1879. Zusatz zu 327. (C. r. **90**. 958—62; 1460—63. [26.*] April und [21.*] Juni.)

Ueber die krystallisirbaren Bestandtheile des Corallins,

von

Carl Zulkowsky.

(Schluss.)

B. *Leukaurin*, ($C_{19}H_{16}O_3$). *Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid.* — Gräbe und Caro haben aus der homologen Verbindung $C_{20}H_{16}O_3$ (nämlich der aus Fuchsin erhaltenen Rosolsäure) ein Triacetylderivat erhalten und beschrieben (Lieb. Ann. **179**. 190). Das Acetylproduct des Leukaurins hat Vf. einfach in der Weise erhalten, dass er letzteres im feingepulverten Zustande mit Essigsäure-Anhydrid eine Viertelstunde lang kochte. Es löst sich hierbei rasch auf und wenn diese Lösung in Wasser gegossen wird, so scheidet sich ein weisses krystallinisches Pulver ab, welches, aus Weingeist umkrystallisirt, ein ganz reines schneeweisses Präparat ergiebt, das sich unter dem Mikroskope aus sägezähnartig geformten krystallinischen Gebilden bestehend erweist. Die Zusammensetzung entspricht dem erwarteten Triacetyl-Leukaurin, $C_{19}H_{13}O_3(C_2H_3O)_3$.

Einwirkung von mangansaurem Kali. Gräbe und Caro haben das homologe Leukoproduct $C_{20}H_{18}O_3$ zu oxydiren versucht, und konnten keine Rosolsäure erhalten, sondern eine sauerstoffreichere Substanz, die nicht näher untersucht wurde (Lieb. Ann. **179**. 199). Da die Oxydation des Aurins nach dem früheren zu ebenso unerwarteten als befriedigenden Resultaten führte, so versuchte Vf., auch die Oxydation des Leukaurins in derselben Weise u. mit denselben Mitteln durchzuführen. In der Voraussetzung, dass 1 Molekül Manganat im ungünstigsten Falle nur 1 Atom Sauerstoff abgiebt nach der Gleichung

$$K_2MnO_4 = K_2O + MnO_2 + O$$

und dass sich die Oxydation nach der Gleichung

$$C_{19}H_{16}O_4 + 2O = C_{19}H_{14}O_4 + H_2O$$

vollziehe, so wären auf 1 Mol. Leukaurin 2 Mol. Manganat, beziehungsweise 2 Mol. Permanganat erforderlich. Um eines Ueberschusses des Oxydationsmittels sicher zu sein, wird man daher auf 5 Thle. Leukaurin 6 Thle. übermangansaures Kali zu nehmen haben.

Vf. löste also 5 Thle. Leukaurin in Kalilauge auf, verdünnte diese Lösung und setzte unter Umrühren so viel mangansaures Kali hinzu, als aus 6 Thln. Kaliumpermanganat erhalten werden konnte. Nach einer ¹/₄ stünd. Pause wurde durch etwas Weingeist ein etwaiger Ueberschuss des Manganates zerstört und die erhaltene Flüssigkeit filtrirt. Aus derselben fiel durch Schwefelsäure ein flockiger, amorpher, zinnoberrother Niederschlag heraus.

Das gereinigte und getrocknete Oxydationsproduct löste sich in kochendem 60 proc. Weingeiste und lieferte eine braungelbe Flüssigkeit, aus der sich beim Verdunsten ein hellrother Satz abschied, welcher jedoch keine Spur einer Krystallisation zeigte. Eine Lösung in Eisessig lieferte auch keine Krystalle, sondern amorphe Massen mit grünem Metallglanze.

Der Sicherheit halber wurde dieser Oxydationsversuch wiederholt, aber mit demselben Erfolge.

Die erhaltenen 2 Präparate, welche im Vacuum bei Zimmertemperatur getrocknet wurden, haben in der That die chemische Zusammensetzung eines Aurinchinons, $C_{19}H_{14}O_4$; doch fehlt zunächst die Garantie, dass dieses amorphe Product wirklich ein chemisches Individuum sei. Es wäre jedenfalls die Einwirkung von nascirendem Wasserstoffe zu versuchen, ob man nicht zu

einem krystallisirenden Hydroproducte gelangen könne, denn dann wäre wohl die Existenz eines Aurinchinons bewiesen.

Es wäre ebenso der Mühe werth, die Oxydation des Leukaurins mit der doppelten Menge von mangansaurem Kali durchzuführen, oder statt dessen gar das Permanganat zu verwenden, ob sich nicht bei dieser Abänderung oxydirtes Aurin herstellen liesse.

Vorderhand war es dem Vf. nicht möglich, die Versuche weiter zu verfolgen, weil er momentan nicht in der Lage war, so viel Leukaurin diesem Zwecke zum Opfer bringen zu können.

C. *Aurin*, ($C_{19}H_{14}O_3$). *Einwirkung von schwefeliger Säure.* Dale u. Schorlemmer haben eine Verbindung der schwefeligen Säure mit Aurin in der Weise dargestellt, dass sie schwefelige Säure in eine heiss gesättigte weingeistige Lösung einleiteten (Lieb. Ann. **166.** 279). Beim Abkühlen und Verdunsten dieser Flüssigkeit scheiden sich wunderschöne Würfel oder Cubooctaëder von prachtvoller menningrother Farbe und lichtgrünem Metallglanze ab.

Da diese Verbindung in kaltem Weingeiste sehr schwer löslich ist, so lässt sich die schwefelige Säure sehr gut zur Trennung des Aurins von anderen Körpern ungleichen Verhaltens benutzen. Viel leichter und ebenso rein erhält man diesen Körper, wenn man Aurin in Kalilauge löst, Natriumdisulfit bis zur Entfärbung zusetzt und so lange concentrirte Salzsäure hinzufügt, als noch ein Niederschlag entsteht. Derselbe besteht ebenfalls aus orangegelben Würfeln oder Cubooctaëdern, setzt sich rasch zu Boden ab und kann durch Filtration, Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen ebenso rein erhalten werden. Die auf die eine oder die andere Weise erhaltene Verbindung ist $(C_{19}H_{14}O_3)_2, SO_3H_2$ + aq. und verliert ihr Krystallwasser im Vacuum über Schwefelsäure schon bei Zimmertemperatur und nimmt hierbei eine röthere Farbe an. Die Sulfitverbindung löst sich in kochendem Weingeiste nur unter Zersetzung auf, indem nach und nach sämmtliche schwefelige Säure entweicht. Erhitzt man die lufttrockene Verbindung bei 100°C., so verliert sie rasch und vollständig schwefelige Säure und Wasser, wird hierbei braunroth und geht in Aurin über.

Dale und Schorlemmer erwähnen, dass diese Zersetzung bei 100°C. in einem trockenen Luftstrome erfolge; wie man sieht, ist die Mithülfe des Luftstromes nicht nöthig, und es mag wohl nur ein Zufall sein, dass ihre bei 100°C. wohl nur kurze Zeit erhitzte Substanz dieselbe chemische Zusammensetzung zeigt, als die lufttrockene (Lieb. Ann. **196.** 90).

D. *Methylaurin* ($C_{20}H_{16}O_3$). — Vf. hat bekanntlich eine kleinkrystallisirte, ziegelrothe, mit grünem Metallglanze versehene Substanz aus dem Corallin abgeschieden, deren Zusammensetzung der Formel $C_{20}H_{16}O_3$ entspricht, und deren Entstehung zunächst in Dunkel gehüllt ist. Sie trat bei der jüngst vorgenommenen Trennung in auffallend grosser Menge auf.

Schon in ihren äusseren Eigenschaften stimmt sie durchaus nicht mit der von Gräbe und Caro beschriebenen, aus Fuchsin erhaltenen Rosolsäure, $C_{20}H_{16}O_3$, überein, und Vf. möchte fast bezweifeln, dass sein Präparat als die wahre homologe Verbindung des Aurins angesehen werden kann. Der Gedanke liegt wohl sehr nahe, dass dieser Körper einem Kresolgehalte des Phenols seine Entstehung verdanken dürfte; allein dann ist wieder nicht zu begreifen, warum weder dieser noch irgend ein anderer krystallisirter Körper gebildet werde, wenn man absichtlich einen Theil des Phenols durch Kresol ersetzt. In diesem Falle erhält man, wie Vf. gefunden hat, eine pechartig aussehende Masse, welche nicht einmal Metallglanz besitzt. Er hält es nicht für unwahrscheinlich, dass der krystallisirte metallglänzende Corallinbestandtheil obiger Zusammensetzung kein Abkömmling des Tolyldiphenylmethans,

sondern des Triphenyläthans sein könnte, und dass er ausserdem zum Corallinphtaleïn in jenen Beziehungen stehen dürfte, wie dies nachstehende Formeln erweisen:

$$C\begin{cases} C_6H_4.OH \\ C_6H_4.OH \\ C_6H_4.O \\ \quad CH_2 \end{cases}\!\!> \qquad\qquad C\begin{cases} C_6H_4.OH \\ C_6H_4.OH \\ C_6H_4.O \\ \quad CO \end{cases}\!\!>$$

Methylaurin. **Corallinphtaleïn.**

Versuche, welche die Gültigkeit der einen wie der anderen Formel erweisen sollten, hat Vf. bis jetzt noch nicht gemacht; er beschränkt sich nur auf diese kurze Andeutung, um eine Erklärung zu finden, warum Aurin und dieser Körper in ihren chemischen Eigenschaften deutlich auseinandergehen.

Einwirkung der Salzsäure. Dale und Schorlemmer beschreiben eine Verbindung des Aurins mit Salzsäure, die Verf. wiederholt des Vergleiches halber dargestellt hat. Sie erwähnen ausserdem, dass auch die aus Rosanilin erhaltene homologe Verbindung mit Säuren schön krystallisirbare Salze bildet, die sie indess nicht näher angeben (Lieb. Ann. **196.** 91).

Vf. erhielt eine ähnliche Verbindung aus dem isomeren Methylaurin des Corallins auf folgende Art: Einer heiss gesättigten Lösung desselben in 60-procent. Weingeist wurden ca. 10 Volumproc. von conc. Salzsäure zugesetzt und der Krystallisation überlassen. Verfährt man in dieser Weise mit Aurin, so erstarrt das Ganze sofort zu einem Krystallkuchen. Im obigen Falle tritt die Krystallisation weit langsamer ein, es bilden sich grosse, wohl ausgebildete, oft sternförmig angeordnete, säulenförmige Krystalle von hellrother Farbe und himmelblauem Flächenschimmer. Gegen das Ende der Krystallisation beginnt sich die Flüssigkeit zu trüben, und es müssen die Krystalle sofort von der Mutterlauge abgetrennt werden, weil sie sonst ihren schönen Glanz einbüssen. Dieser Körper stellt die schönste aller Verbindungen dar, die Vf. aus dem Corallin oder seinen Bestandtheilen bisher erhalten konnte. Werden diese Krystalle zerrieben, so erhält man ein auffallend lichtes Pulver, welches an kochend heisses Wasser Salzsäure abgiebt. Im Anfange ist das Waschwasser stark gelb gefärbt; mit der Entfernung der letzten Spur von Salzsäure läuft es fast ungefärbt ab.

Die lufttrockenen Krystalle sind wasserfrei, sie verändern nicht ihr Gewicht, wenn sie im Vacuum bei Zimmertemperatur, oder bei 100° C. getrocknet werden. Die Analyse ergab die Formel $C_{23}H_{24}ClO_4$, und diese deutet auf eine complicirte Reaction, welche concentrirte Salzsäure bei Gegenwart von Weingeist hervorbringt. Der Rückstand, welcher nach dem Auslaugen zurückbleibt, hat übrigens nicht die Zusammensetzung des Methylaurins. Wird derselbe aus Weingeist umkrystallisirt, dann kommt allerdings die ursprüngliche Substanz zum Vorschein.

Aus vorliegenden Thatsachen allein lässt sich weder über die Constitution dieses Körpers noch über dessen Bildungsprocess eine klare Vorstellung gewinnen. Wollte man annehmen, dass derselbe analog zusammengesetzt sei wie die Verbindung, die man auf gleiche Weise aus Aurin erhält, demnach obige Formel in die Substanzen Methylaurin, Salzsäure und Alkohol auflösen, so erhält man

$$C_{23}H_{24}ClO_4 = C_{20}H_{16}O_3 + HCl + C_2H_6O + CH_2,$$

es bleibt also noch CH_2 übrig. Die Verbindung muss demnach ganz anders constituirt sein.

Einwirkung von schwefeliger Säure. Wenn man in eine heiss gesättigte weingeistige Lösung von Methylaurin schwefelige Säure einleitet, so scheidet

sich nach längerer Zeit ein carminrother Satz ab, der vollkommen amorph ist und aus lauter mikroskopischen dunkelrothen Perlen besteht. Diese Verbindung wird beim Waschen mit Wasser merklich gelöst, indem das Filtrat stark goldgelb abläuft und der Rückstand sichtlich zu schwinden beginnt. Sie enthält im lufttrockenen Zustande schwefelige Säure und Wasser, jedoch in wechselnden Mengen, wahrscheinlich infolge einer durch das Waschen oder durch Verdunstung erfolgten Entmischung. Wird diese Verbindung erhitzt, so verliert sie schon bei 100°C. nach und nach die ganze Menge der schwefeligen Säure und des Wassers.

Löst man Methylaurin in Aetzkali auf, setzt so lange Natriumdisulfit hinzu, bis eine Entfärbung eingetreten, hernach concentrirte Salzsäure, so fällt ein flockiger, amorpher, orangegelber, metallischgrüner Niederschlag, der einen verschiedenen Farbenton zeigt, je nachdem derselbe zu Anfang oder zu Ende entstanden ist. Schon diese Farbenänderung deutet auf keine Gleichartigkeit dieser Niederschläge hin. Ein in dieser Weise erhaltenes, durch Waschen von den fixen Bestandtheilen gereinigtes und lufttrockenes Präparat ergab beim Erhitzen bis zur Temperatur des siedenden Anilins im getrockneten Luftstrome einen Gewichtsverlust von 8,68 und schwefelige Säure 4,62. Der entschwefelte Rückstand liefert bei der Elementaranalyse Zahlen, welche mit den für $C_{20}H_{16}O_3$ berechneten nur zuweilen eine genügende Uebereinstimmung ergeben.

Aus obigen Versuchen ist demnach zu ersehen, dass die *Sulfitverbindung des Methylaurins* viel unbeständiger ist, als die des Aurins; offenbar weil sie nicht krystallisirbar erscheint.

Da diese beiden Aurine mit schwefeliger Säure Verbindungen liefern, die sich schon bei ihrer Fällung, noch leichter aber mikroskopisch unterscheiden lassen, so benutzt Vf. mit Vortheil das Natriumdisulfit als Reagens zu ihrer Erkennung.

Einwirkung von mangansaurem Natron. Nachdem die Darstellung des oxydirten Aurins gelungen war, versuchte Vf., Methylaurin in derselben Weise zu behandeln. Es hat ihn stets gewundert, warum er bei seinen Arbeiten niemals auf ein analoges Oxydationsproduct des so nahe verwandten Körpers stiess. Die hierauf vorgenommenen Versuche haben sehr bald zu der Ueberzeugung geführt, dass die Oxydation mit einem Zerfalle des Moleküls verknüpft ist.

Dieses ungleiche Verhalten bestärkt ihn in der Ansicht, dass das im Corallin vorhandene Methylaurin nicht die wahre homologe Verbindung des Aurins darstellt, dass dieser Platz, welcher im Aurin für die Aufnahme des Sauerstoffes, des Wasserstoffes oder verschiedener Atomgruppen reservirt ist, durch CH_2 bereits besetzt ist.

Die Oxydation geschah in folgender Weise: 30 Thle. Methylaurin wurden in Kalilauge gelöst und in der Kälte mit so viel mangansaurem Kali versetzt, als man nach dem bekannten Verfahren aus 35 Thln. Kaliumpermanganat erhalten kann. Die vom Manganoxyd abfiltrirte rothe alkalische Flüssigkeit, mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, liess einen prachtvollen carminrothen, flockigen Niederschlag fallen, welcher auf dem Filter mit Wasser gereinigt wurde. Die Lösung dieses Körpers erfolgte in 60 p. c. Weingeist mit Leichtigkeit, und die so erhaltene braungelbe Flüssigkeit schied beim Abkühlen sofort rothe Flocken ab. Schliesslich entstand ein rother Satz, der aus lauter mikroskopischen Stängelchen bestand, und im trockenen Zustande als ein wie Colcothar gefärbtes, krystallinisches, metallischgrünes Pulver erschien. Die Farbe der weingeistigen und der alkalischen Lösung, das Verhalten zu Natriumdisulfit stimmen völlig mit der ursprünglichen Substanz überein.

Vf. hat dieser Substanz keine weitere Aufmerksamkeit zu schenken gedacht, weil er durch dieses unerwartete Resultat einigermaasen enttäuscht u. vor weiteren Versuchen dieser Art zurückgehalten wurde; um so mehr als er ein Gemisch vor sich zu haben glaubte. Letztere Ansicht hat er indess sehr bald verlassen, als er den vorhandenen Rest in kochendem Eisessig löste. um einen Krystallisationsversuch vorzunehmen. Die so erhaltene Lösung setzte beim Abkühlen augenblicklich die herrlichsten Krystalle ab, welche. mikroskopisch untersucht, aus blutrothen, sehr schön ausgebildeten dreiseitigen metallglänzenden Pyramiden bestanden. Anfangs vermuthete er, ein Acetat vor sich zu haben, die Elementaranalyse lieferte jedoch wie früher die Formel $C_{16}H_{14}O_3$, und es hat den Anschein, als ob dieser Körper durch Condensation der Molekülreste entstanden wäre.

Die leichte Darstellung dieser neuen Verbindung bewog den Verf., den Versuch zu wiederholen, um eine grössere Menge für weitere Untersuchungen zu gewinnen; allein seltsamer Weise war es bei zweimaliger Wiederholung nicht mehr möglich, diesen Körper zu erhalten. Das eine Mal bekam er eine allerdings ähnliche Substanz, die, wie sich herausstellte, noch unverändertes Methylaurin beigemischt enthielt, das zweite Mal fehlte wohl das letztere, da er mehr Manganat anwandte; allein die gesuchte Substanz war es auch nicht. Namentlich vermisste er das augenblickliche Auskrystallisiren aus der Eisessiglösung in den charakteristischen Pyramiden. Die Analysen lieferten keine übereinstimmenden Resultate.

Diese Oxydationsversuche haben doch wenigstens einen positiven Erfolg gehabt, nämlich den, dass das Methylaurin des Corallins nicht weniger empfindlich sei gegen Sauerstoff als das Aurin selbst, und dass hierbei Verbindungen wechselnder Zusammensetzung gebildet werden können, welche dem äusseren Ansehen nach der ursprünglichen Substanz sehr ähnlich sind. Es kann somit Methylaurin mit solchen Oxydationsproducten vermengt sein, ohne dass sich diese äusserlich bemerkbar machen.

Es begreift sich nunmehr, warum es häufig gerade bei diesem Körper so schwer ward, zu übereinstimmenden Analysen zu gelangen, und zwar bei Präparaten, wo das Auge ein weiteres Umkrystallisiren für unnöthig erachtet hatte.

Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid. Gräbe und Caro haben die aus Fuchsin dargestellte Rosolsäure, $C_{20}H_{16}O_3$, mit Essigsäure-Anhydrid bei 150 bis 200° C. behandelt und konnten kein Acetylproduct dieses Körpers erhalten. Je nach der Höhe der Temperatur traten verschiedene farblose Verbindungen auf, unter denen sich Triacetylleukorosolsäure befand (Lieb. Ann. **179.** 198).

Vf. hielt die angewandte Temperatur in diesem Falle zu hoch; und da Aurin schon in der Kälte ein Acetylproduct liefert, so liess Vf. fein gepulvertes Methylaurin mit Essigsäure-Anhydrid so lange stehen, bis es völlig gelöst wurde, was einige Tage in Anspruch nahm. Diese Lösung war intensiv braungelb gefärbt und schied, in Wasser gegossen, ein orangegelbes Harz ab, dessen weingeistige Lösung beim Verdunsten harzige Tropfen absetzte. Trotz aller Mühe, die er mit Krystallisations- und sonstigen Reinigungsversuchen anstellte, konnte er in den abgeschiedenen harzigen Massen nur durch das Mikroskop die Gegenwart viereckiger Tafeln constatiren, die sehr wahrscheinlich Diacetylaurin waren.

Bei Wiederholung dieses Versuches traten dieselben Erscheinungen ein. Ein drittes Mal wurde Methylaurin in Essigsäure-Anhydrid rasch bei Kochhitze gelöst, wobei die Lösung ihre ursprüngliche satte Färbung einbüsste. Durch Wasserzusatz entstand ein grauweisser harziger Körper, aus dessen weingeistiger Lösung sehr bald farblose, schön ausgebildete Prismen auskry-

stallisirten. Das erhoffte Diacetyl-Derivat des Methylaurins, d. i. die Verbindung $C_{20}H_{14}O_3,(C_2H_3O)_2$ müsste enthalten: 70,93 C und 5,42 H, statt dessen wurde gefunden 69,00 C und 5,42 H. Nun wurde eine Reinigung durch Umkrystallisiren vorgenommen, wodurch in der That der Kohlenstoffgehalt bis auf 70,42 p. c. hinaufgerückt wurde, so dass Vf. die Existenz eines Diacetyl-Derivates bewiesen zu haben glaubte; aber ein neuerliches Umkrystallisiren brachte eine bedeutende Verminderung des Kohlen- und Wasserstoffgehaltes zu Stande. Das Methylaurin des Corallins zeigt demnach ein ganz ähnliches Verhalten, wie die isomere, aus Fuchsin erhaltene Verbindung. Es wäre indess auch möglich, dass die erhoffte Verbindung wirklich gebildet wird, aber eine leicht zersetzbare Substanz darstellt, die das oftmalige Umkrystallisiren nicht verträgt.

E. *Leukoproduct des Methylaurins*, ($C_{20}H_{18}O_3$). Gräbe und Caro haben aus Leukorosolsäure ein Triacetylderivat ohne Schwierigkeit erhalten, indem sie erstere mit Essigsäureanhydrid oder Chloracetyl bei 130—150° C. behandelten (Lieb. Ann. **179.** 199). Vf. hat das Leukoproduct des Methylaurins vorerst bei Zimmertemperatur in Essigsäureanhydrid gelöst und einige Zeit stehen gelassen. Durch Wasserzusatz trat keine Fällung irgend eines festen Körpers ein, es wurde daher diese Flüssigkeit über Kalk und Schwefelsäure im Vacuum stehen gelassen, aus welcher sich beim Verdunsten Krystalle und gleich nachher harzartige Massen absetzten. Die Krystalle hatten ganz das Aussehen und die Zusammensetzung des Leukaurins.

Das Auftreten von Leukaurin war kein viel versprechender Anfang und deutete auf eine tief eingreifende Reaction. Der Versuch wurde hierauf abgeändert, das Leukoproduct mit Essigsäureanhydrid circa eine Viertelstunde gekocht, bis völlige Lösung eintrat. Durch Wasserzusatz schied sich sofort ein Harz aus, welches, mit Weingeist betropft, allsogleich zu einem krystallinischen Pulver zerfiel. Die weingeistige Lösung desselben schied grosse spiessige Krystalle ab, welche, nochmals umkrystallisirt, die Formel $C_{22}H_{21}O_6$ bis $C_{22}H_{20}O_6$, also nicht die erwartete $C_{20}H_{15}O_3(C_2H_3O)_3$ hatten. Die Verbindung könnte als das Monacetylproduct eines Körpers betrachtet werden, dessen chemische Zusammensetzung einer der beiden Formeln $C_{20}H_{19}O_5$ oder $C_{20}H_{18}O_5$ entspräche.

Eine befriedigende Deutung dieses Processes lässt sich nicht geben, so lange die chemische Constitution des Methylaurins und seines Hydroproductes noch räthselhaft ist.

Schlusbemerkungen. Vf. gedenkt demnächst die Einwirkung des Broms auf die Corallinbestandtheile zu studiren, denn diese ist gar nicht so einfach, als es den Anschein hat, und dürfte so manche schätzbare Aufschlüsse ergeben. Dale und Schorlemmer beschreiben ein Verfahren zur Darstellung von Tetrabromaurin und führen an, dass die gewöhnliche Methode der Bromirung zur Bildung verschiedener Producte Veranlassung gebe, welche einen viel höheren Bromgehalt enthalten, als das Tetrabromderivat. Das ist richtig, und Vf. kann noch hinzufügen, dass es allem Anscheine nach der auftretende Bromwasserstoff ist, welcher diese Complication hervorbringt und Verbindungen mit dem Bromderivate einzugehen scheint, wie das Aurin mit Salzsäure. Der Bromwasserstoff beschränkt sich jedoch nicht auf diese Rolle allein, sondern bewirkt auch noch die Bildung von Hydroproducten. Sehr complicirt ist die Wirkung des Broms auf das Methylaurin des Corallins, welches wie immer ein abweichendes Verhalten zeigt.

Eine weitere Aufgabe, die Vf. sich gestellt hat, ist das Studium des Verhaltens von Blausäure auf oxydirtes Aurin und Methylaurin. Die wichtig-

tigsten Aufschlüsse über die chemische Constitution des letzteren Körpers verspricht er sich aber von der Einwirkung des Ammoniaks und von der Vornahme einer Spaltung. Wenn nicht alle Anzeichen trügen, so dürfte die gegenwärtige Untersuchung des Corallins wieder einen neuen Körper zu Tage fördern, welcher sich durch eine tiefblaue Flächenfarbe auszeichnet, mit Eisessig eine prachtvoll krystallisirte carminrothe Verbindung liefert und durch nascirenden Wasserstoff in gewöhnliches Leukaurin übergeht.

Mit der Untersuchung dieser räthselhaften Substanz ist Vf. beschäftigt. (Wien. Sitzungsber. **80.** 2. Abth. 157—186. [3.*] Juli. 1879.)

Patente: Actiengesellschaft Croix, *Bereitung der Blausäure* und ihrer Derivate aus Trimethylamin. Leiten der Dämpfe des letzteren durch glühende Röhren, Trennung der dabei entstehenden HCy, H_3N und Leugtgase durch einen besonderen Apparat. (D. P. 9409 vom 27. Sept. 1879.) — Emil Andre, Coblenz, *Entphosphorung des Eisens beim Hohofenbetriebe.* In Gruben aus todtgebranntem Dolomit mit manganreichem Eisenoxyd wird das geschmolzene Roheisen mit Braunstein gebracht. (D. P. 9635 v. 14. März 1879.) — Jul. Athenstädt, Bad Essen. Darstellung von *essig-weinsaurer Thonerde* als antiseptisches Mittel. Auflösen von basisch-essigs. Thonerde in Weinsäure oder Vermischen von essigs. Thonerde-Lösung mit Weinsäurelösung und Abdampfen. (D. P. 9790 v. 24. Nov. 1879.) — R. M. Atwater, Melville, und J. Whitall, Philadelphia. *Glasöfen.* (D. P. 8387 v. 29. Febr. 1879.) — Will. Bell, Newyork. *Gewinnung von Paraffin aus Torf, Cannelkohle, Schiefer* etc. Extraction mit Naphta. (E. P. 3011 v. 24. Juli 1879.) — Bindschedler und Busch, Basel. *Umwandlung des Tetramethylamidotriphenylmethans* in eine Sulfosäure und Ueberführung derselben durch Oxydationsmittel in einen *grünen Farbstoff.* (D. Pat. 10410 v. 10. Juni 1879.) — Gustav Virbans, Üfingen. *Reinigung des Zuckerrübensaftes* mittels Kieselsäurehydrates. (D. P. 9664 v. 2. Juli 1879.) — Th. Wastchouk und N. Glouchoff, Moskau. *Darstellung der kaustischen Alkalien auf elektrolytischem Wege;* Beseitigung der Polarisation der Elektroden. (D. P. 10039 vom 2. Dec. 1879.)

Inhalt: Actiengesellschaft Croix, Bereitung der Blausäure 480. — Andre, E., Entphosphorung des Eisens beim Hohofenbetriebe 480. — Athenstädt, Jul., Darstellung von essig-weinsaurer Thonerde 480. — Atwater, R. M., und J. Whitall, Glasöfen 480. — Belohoubek, A., Löslichkeit organ. Subst. 466. — Bell, W., Gewinnung von Paraffin aus Torf, Cannelkohle, Schiefer etc. 480. — Bindschedler und Busch, Umwandlung des Tetramethylamidotriphenylmethans 480. — Demarçay, E., Tetrin- und Oxytetrinsäure 469. — Frankland, E., und C. C. Graham, Darstellung der Dinitroäthylsäure 466. — Frölich, O., Einwirkung von CO auf Natriumalkoholate 466. — Geuther, A., und O. Frölich, Einwirk. von Kohlenoxyd auf Natriumamylat 467; Einwirk. von Kohlenoxyd auf ein Gemenge von Alkoholat und Salzen von Fettsäuren 467; Einwirkung von CO und ZnO auf Alkoholate, Salze, Alkalien etc. 467. — Giermanski, P., Menge der festen Substanzen d. Weichselwassers 473. — Gutknecht, H., Nitrosopropions. 469. — Janovsky, J. V., Aenderung des Moleculargewichtes und das Molecularrefractionsvermögen 465. — Kingzett, C. T., Organische Substanzen im Wasser 473. — Loos, A., Einwirk. von CO auf ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumvalerianat 468; Einwirk. von CO oder Zinkstaub auf Natriumvalerianat für sich 468. — Mactear, J., Bildung schwefelhaltiger Mineralwässer 473. — Muck, F., Neue Mineralvorkommen 473. — Nevole, M., Oxydation des primär-tertiären Butylglykols 469. — Obermayer, A. v., Diffusionscoëfficienten der Gase 465. — Pettersson, O., und G. Ekstrand, Untersuchung des Gaszustandes wasserfreier und wasserhaltiger Ameisensäure und Essigsäure 469. — Schultzen, A. de, Darstellung des Analcins 473. — Smith, L., Meteorit von Estherville 473. — Stoklasa, J., Fossilien d. böhmischen Kreideformation 473. — Vincent, C., u. Delachanal, Verbindung des Allylalkohols mit Baryt 469. — Virbans, G., Reinigung d. Zuckerrübensaftes 480. — Wastchouk, Th., und N. Glouchoff, Darstellung der kaustischen Alkalien auf elektrolytischem Wege 480. — Whitall, Glasöfen 480. — Zulkowsky, C., Krystallinische Bestandtheile des Corallins 474.

Zur Beachtung! Sämmtliche Chemikalien, Gefässe und Apparate für ein einfaches chemisches Laboratorium sind sofort gegen Baarzahlung zu verkaufen. Käufer wollen sich wenden an

Dr. Schnacke, Untermhaus bei Gera (Reuss.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

AUG 21 1880

No. 31. **Chemisches Central-Blatt.** 4. August 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

C. A. Bell und **F. L. Teed**, *Bestimmung der Dampfdichte im Barometer-Vacuum.* Eine Modification der Hofmann'schen Methode, 1. durch Aenderung des äusseren Druckes, um den Dampf auf ein bestimmtes Volum zu bringen, und 2. durch directe Bestimmung seiner Spannung durch eine einzige Beobachtung, unabhängig vom Atmosphärendrucke. Hierdurch vereinfacht sich die Rechnung sehr. Der Apparat besteht aus einem 34 cm langen und 3,3 cm weiten Glascylinder, oben geschlossen; am unteren Ende ist ein starkes, 8 mm weites und 83 cm langes Glasrohr angeschmolzen; 5 cm unterhalb der Verbindungsstelle ist seitlich ein Rohr rechtwinkelig angeschmolzen, welches bald nach oben umgebogen ist, so dass es parallel mit dem Cylinder ist. Das unterste Ende der langen Glasröhre ist mit einem Kautschukschlauche mit Glasstopfen verschlossen. Der ganze obere Theil des Apparates ist mit einem Dampfmantel umgeben. Auf der langen Glasröhre ist 1 cm unterhalb des Vereinigungspunktes mit dem Cylinder eine feine Linie und von einem genau gleich hohen Punkte an auf der seitlichen Röhre eine Millimeterscala eingravirt. Der Apparat wird mit Quecksilber gefüllt, nach geeigneten Vorsichtsmaassregeln die Substanz in einer dünnwandigen Glasröhre eingeführt, in Dampf verwandelt und der Druck in der Barometerröhre beobachtet, bei welchem der Dampf das Quecksilber genau bis zur Marke herabdrückt. Da das Volum des Cylinders kekannt ist, so lässt sich die Rechnung leicht ausführen. (Chem. N. **41**. 271. 11. [3.*] Juni. London, Chem. Soc.)

Otto Pettersson und **Gerhard Ekstrand**, *Kritik der Meyer'schen Dampfdichtebestimmungsmethode.* (Ber. Chem. Ges. **13**. 1187—91. 28. [14.] Juni. Upsala.)

J. W. H. Brühl, *Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften der Körper und ihrer chemischen Constitution.* II. Mitth. (vgl. S. 17). (Ber. Chem. Ges. **13**. 1119—30. 14. Juni. Lemberg.)

J. W. Brühl, Die *chemische Constitution organischer Körper in Beziehung zu deren Dichte und ihrem Vermögen, das Licht fortzupflanzen.* 2. Theil. (Lieb. Ann. **203**. 1—64. 10. Juni. [März.] Lemberg.)

T. E. Thorpe, Relation zwischen *dem Moleculargewichte und dem spec. Gewichte von Flüssigkeiten.* Forts. v. S. 275. (J. Chem. Soc. **37**. 327—94. Juni.)

Pattison Muir, Ueber *chemisches Gleichgewicht.* (J. Chem. Soc. **37**. 424—29; C.-Bl. 1880. 321.)

H. Schröder, Neue *Dichtigkeitsmessungen fester organischer Verbindungen.* 3. Reihe. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1070—76. 14. Juni. [24. Mai.] Karlsruhe.)

Alexander Naumann, Ueber den *Dissociationsgang des Joddampfes.* Vf. theilt Versuche mit, in denen die Dichte des Joddampfes wie folgt abnimmt:

Temperatur	448°	680°	764°	855°	940°	1043°	1275°	1390°	1468°
Dichte	8,74	8,23	8,28	8,07	7,65	7,01	5,82	5,27	5,06

(Ber. Chem. Ges. **13**. 1050—52. 14. Juni. [17. Mai.] Giessen.)

Victor Meyer, Ueber die *Dampfdichte des Jods.* Vf. geht auf die von Crafts und Meier geübte Kritik seiner Arbeiten ausführlich ein und kommt zu dem Resultate: Die Kritik der früheren Temperaturbestimmungen ist begründet; die Einwendungen gegen die

Dampfdichtebestimmungen sind nicht begründet; die frühere Angabe, die Dampfdichte des Jods bei 1050° sei = $^2/_3 J_2$ (5,83), wird durch die neuen Untersuchungen vollkommen bestätigt. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1103—16. 14. [2.] Juni. Zürich.)

Hartley, Ueber die *Beziehung der Molecularstructur der Kohlenwasserstoffe zu ihrem Absorptionsspectrum*. In einer früheren Arbeit (H. u. Huntington S. 71) wurde folgendes gezeigt: 1. Der Zuwachs von CH_2 in den homologen Reihen der Alkohole oder Säuren bewirkt eine Absorption der brechbarsten Strahlen, so dass, je reicher das Molekül an C, desto kürzer sein Spectrum ist; 2. die Terpene geben continuirliche Spectren, durch Polymerisation aber wird Absorption veranlasst; 3. Benzol und seine Derivate besitzen ein grosses Absorptionsvermögen und zeigen Absorptionsbanden. Durch fortgesetzte Untersuchung gelangte man zu dem Schlusse, dass die Absorptionsbanden von der doppelten Bindung von drei Paar C-Atomen zu einem geschlossenen Ringe herrühren. Um zu finden, ob auch die doppelte Bindung von 2 C-Atomen einen Einfluss auf die Absorption hat, wurden Aethylen, Allylen und Allylalkohol geprüft, jedoch in keinem Falle Absorptionsbanden beobachtet. Dass auch eine dreifache Bindung zweier C-Atome keinen Einfluss übt, zeigten Versuche mit Acetylen und Valerylen. Kurz, in allen Fällen, wo die C-Atome zu einer offenen Kette verbunden waren, traten keine Absorptionsspectren auf. — Bei Kohlenwasserstoffen mit sechs C sind drei Anordnungen möglich, welche die Bildung eines geschlossenen Ringes gestatten: 1. Drei Paar C-Atome sind doppelt gebunden wie beim Benzol; 2. zwei Paar sind doppelt gebunden; 3. alle sechs Atome sind einfach gebunden. Man hat Grund zu der Annahme, dass im Terpentinöle und dem Tereben zwei Paar C-Atome doppelte Bindung haben, und dass ein geschlossener Ring, welcher diese zwei Paare enthält, den Kern dieser Substanzen bildet. Da diese Verbindungen keine Absorptionsbanden geben, so schliesst Vf., dass eine geschlossene Kette von C-Atomen, von welchen nur zwei Paar doppelt gebunden sind, das Licht nicht absorbire. Der Campher, welcher wahrscheinlich einen geschlossenen Kohlenstoffkern enthält, ist viel diactinischer, als die Terpene, und demnach sind seine Atome wahrscheinlich nicht so eng verbunden; auch die Camphersäure giebt keine Absorptionsbanden. Der Vf. schliesst hieraus, dass nur solche Kohlenwasserstoffe Absorption bewirken, welche drei doppelt gebundene C-Paare enthalten. — Was die condensirten Benzole, Naphtalin, Anthracen etc., betrifft, so war anzunehmen, dass diese, weil sie noch mehr doppelte Bindungen enthalten, das Licht noch stärker absorbiren müssen. In der That zeigt eine Naphtalinlösung (1 : 60000) vier, Phenanthren (1 : 4000) drei stark markirte Banden, und Anthracen bringt in Eisessiglösung bei einer Verdünnung von 1 : 50 Million noch beträchtliche Absorption hervor. Pyridin giebt kein Absorptionsspectrum; HCy ist sehr diactin; Cyanursäure dagegen nicht, daher sind in ihrem Moleküle drei —N = C—HO-Gruppen anzunehmen. (Chem. N. **41**. 270—71. 11 [3.*] Juni. London, Chem. Soc.)

Heinr. Offer, Ueber Guthrie's *Kryohydrate*. Vf. giebt eine Darstellung seiner Versuche, die darauf hinzielen, Anhaltspunkte zur Entscheidung der Frage nach der Natur der Kryohydrate zu gewinnen. Er gelangt zum Resultate, dass aus seinen Versuchen sich zwar kein directer Beweis, wohl aber eine grosse Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit der von Pfaundler aus theoretischen Gründen ausgesprochenen Ansicht ergebe, dass die Kryohydrate mechanische Gemenge aus Salz und Eis seien. (Wien. Anz. 1880, 94. [7. Mai. Wien.)

A. Ditte, Ueber *Kältemischungen aus zwei krystallisirten Salzen*. Da nach des Vfs. letzter Mittheilung die Abkühlung durch Mischen gewisser krystallisirter Salze hauptsächlich auf die Verflüssigung des Krystallwassers zurückzuführen ist, so lassen sich solche Kältemischungen immer herstellen, wenn man ein sehr wasserhaltiges Salz mit einem anderen zusammenbringt, mit dem es sich unter möglichst schwacher Erwärmung wechselseitig zersetzt, so dass seine Wärmebindung bedeutend überwiegt. Mischt man z. B. Ammonnitrat, welches wasserfrei ist, mit Natriumsulfat oder -carbonat oder -phosphat, so kann durch Wechselzersetzung wasserfreies Natriumnitrat und bez. Ammonsulfat, -carbonat oder -phosphat entstehen, welche unter gewöhnlichen Bedingungen ebenfalls wasserfrei sind. Auf Grund der vorhandenen thermischen Bedingungen und unter Anwendung des Princips der grössten Arbeit lässt sich nun entscheiden, ob in dem einen oder andern Falle eine Zersetzung eintreten, und ferner, von welchem chemischen Effect eine solche event. begleitet sein wird.

1. *Ammonnitrat* und *Natriumsulfat*. Die Reaction würde sein (alte Formeln):

$$NO_5NH_4O \text{ fest} + SO_3NaO,10HO \text{ fest} = SO_3NH_4O \text{ fest} + NO_5NaO \text{ fest} + 10\,HO.$$

Sieht man von den 10 Mol. Wasser ab, welche sich an der Reaction nicht betheiligen, so würde die Bildung des Anfangssystemes 80,7 + (163,2 + 2,3) = 246, 2 cal, die des Endsystemes 157,2 + 88,9 = 246,1 cal, also genau die gleiche Menge Wärme entwickeln, und man wird wegen der Verflüssigung der 10HO schliessen können, dass eine Abkühlung eintritt. In der That, wenn man in einem Mörser ein Gemenge aus gleichen Aequivalenten beider Salze zusammenreibt, so wird dasselbe sofort flüssig, und die Temperatur sinkt um

20°, hieran sind übrigens auch die Reactionsproducte betheiligt, insofern sie sich zum Theil in dem abgeschiedenen Wasser lösen, wobei das Na-Nitrat —4,7 cal, das NH_4-Nitrat —6,2, NH_4-Sulfat —1,35 und das Na-Sulfat —1 cal absorbiren. Es ist hiernach vortheilhaft, das Na-Sulfat völlig zu zersetzen und deshalb einen geringen Ueberschuss an NH_4-Nitrat anzuwenden.

2. *Ammonnitrat* und *Natriumphosphat.* Die Reaction würde sein:
$2(NO_5NH_4O)$ fest + PO_5, 2NaOHO, 24HO fest = $2(NO_5NaO)$ fest + PO_5, $2NH_4OHO$ fest + 24HO, für das Anfangssystem hat man $2 \times 80,7 + (413,6 + 11) = 586$ cal; für das zweite fehlen die auf das Ammonphosphat bezüglichen Daten, aber wenn man erwägt, dass die Bildungswärme des festen Ammonnitrats, -sulfats, -formiats und -acetats um 5—10 cal geringer ist, als die der entsprechenden Na-Verbindungen, so lässt sich daraus wohl schliessen, dass die Wärmetönungen beider Systeme wenig von einander verschieden sein werden; und dass demgemäss die Wechselzersetzung ohne bemerkliche Temperaturänderung vor sich gehen werde, abgesehen von der durch die Verflüssigung des Wassers bedingten. In der That beobachtet man, wenn man in einem Mörser gleiche Aequivalente Ammonnitrat und Natriumphosphat mit einander zusammenreibt, eine Verflüssigung der Masse unter Temperaturerniedrigung um 18°.

Das Gemenge von Natriumcarbonat und Ammonnitrat, welches zu ähnlichen Bemerkungen Anlass giebt, verursacht eine Abkühlung um etwa 25°. Dabei bemerkt man einen Ammoniakgeruch wegen der geringen Stabilität des neutralen Salzes.

Auch Gemenge mit Chlorammonium anstatt Nitrat geben unter Flüssigwerdung Kälte, und endlich hat Berthelot beobachtet, dass selbst wasserfreies Kaliumcarbonat, mit Ammoniumnitrat gemischt, eine Temperaturerniedrigung bewirkte, und zwar in diesem Falle wegen Dissociation des Ammoncarbonats (C. r. **90**, 1282—85. [31*] Mai).

4. Organische Chemie.

H. F. Wiebe, Die *Ausdehnung und das Molecularvolum flüssiger organischer Verbindungen.* (Ber. Chem. Ges. **13**. 1263—65. 12. Juli. [Juni.] Berlin.)

Robert Otto, Beiträge zur Lösung der Frage nach der *Constitution der Sulfinsäuren.* I. Neue *Synthese von Sulfonen.* (Ber. Chem. Ges. **13**. 1272—82. 12. Juli. [28. Juni.] Braunschweig.)

Alb. Fitz, Ueber *Doppelsalze einiger Fettsäuren.* (Ber. Chem. Ges. **13**. 1312—1316. 12. Juli. [30. Juni.])

O. Wallach und **O. Bischof**, Zur *Kenntniss der Dichlorakrylsäure.* (Lieb. Ann. **203**. 83—94. C.-Bl. 1879. 244.)

E. Erlenmeyer, Ueber *Amidomilchsäuren verschiedenen Ursprungs.* (Ber. Chem. Ges. **13**. 1077—79. 14. Juni. [29. Mai.] München.)

W. Heintz, Notiz über *Diäthylidenlactamidsäure.* In einer Arbeit „Ueber die verschiedenen Nitrile aus Blausäure und Aethylaldehydammoniak", welche Erlenmeyer (S. 167) auf Grund der Versuche des Dr. S. C. Passavant veröffentlicht, theilt derselbe die Darstellung der Diäthylidenlactamidsäure aus α-Imidopropionitril mit, welches durch Einwirkung von Aldehydammoniak auf Blausäure beim Ansäuern mit Salzsäure entsteht. Die Auffindung desselben giebt erst volle Klarheit über die Art der Bildung der Diäthylidenlactamidsäure. Bekannt aber ist die Aethylidendilactamidsäure längst. Schon vor 9 Jahren hat Vf. sie kennen gelernt, und vor 7 Jahren die ausführlichere Untersuchung publicirt. Er zweifelt um so weniger, dass die ihm damals vorliegende Säure identisch ist mit derjenigen, über welche jetzt Erlenmeyer berichtet, als sie auch durch Einwirkung von Salzsäure auf Aldehydammoniak und Blausäure erhalten worden ist, jedoch in einer Weise, bei der die Zwischenproducte nicht beobachtet wurden, vielmehr sofort das Endproduct der Reaction, die Diäthylidenlactamidsäure, entstanden war. Die Umstände, unter denen die vom Vf. untersuchte Säure sich gebildet hatte, zu präcisiren, war er nicht im Stande, weil das Rohproduct in einer chemischen Fabrik, also nicht unter meinen Augen dargestellt worden war. Es ist ihm sehr erfreulich, dass nun durch Erlenmeyer's Mittheilung der Weg klargelegt ist, auf welchem man zu der Diäthylidenlactamidsäure gelangen kann. Auch die Nitrosodiäthylidenlactamidsäure oder, wie Vf. sie um die Abkürzung des etwas langen Namens willen genannt hat, die Nitrosodidenlactamidsäure, von der Erlenmeyer sagt, dass sie sich jedenfalls aus der α-Imidopropionsäure (Diäthylidenlactamidsäure) werde gewinnen lassen, ist daraus vom Vf. dargestellt worden (1871). (Lieb. Ann. **202**. 375 bis 76. 11. Mai. [11. März.] Halle.)

E. Bourgoin, *Darstellung der Malonsäure.* Versuche einer Modification der Methode von Kolbe und H. v. Müller 1864. Man löst 100 g Chloressigsäure in dem doppelten Gewichte Wasser und sättigt die Lösung mit krystallisirtem Kaliumdicarbonat, setzt 75 g Cyankalium hinzu und erwärmt nach der Lösung vorsichtig im Wasserbade. Nach lebhaftem Aufbrausen hinterbleibt eine farblose Flüssigkeit; diese versetzt man mit ihrem doppelten Volum concentrirter Salzsäure, scheidet das gebildete Chlorkalium ab und über-

sättigt durch einen Strom HCl-Gas, wobei starke Temperaturerhöhung eintritt. Hierbei bildet sich ausser KCl auch Chlorammonium, welches zum Theil beim Erkalten herauskrystallisirt. Beide Salze scheidet man durch Filtriren mittels Asbest ab, verdrängt die Mutterlauge durch etwas Salzsäure und dampft das Filtrat, zuletzt im Wasserbade, ein. Der fast trockne Rückstand wird durch Aether erschöpft, welcher beim Verdampfen 70 g reine Malonsäure hinterlässt. Die Mutterlauge giebt nach der Concentration abermals 20 g. Bei diesem Verfahren sind die secundären Reactionen so unbedeutend, dass die Mutterlaugen fast bis zum letzten Tropfen krystallisiren; höchstens bildet sich eine ganz geringe Menge Essigsäure. (C. r. **90.** 1289—91. [31.*] Mai.)

Carl Böttinger, Ueber einige *Zersetzungen der Mesoxalsäure.* (Lieb. Ann. **203.** 138—44. 10. Juni. [4. März.] Braunschweig.)

Emil Fischer, Ueber das *Furfurol.* Furoïn, Furil, Furiloctobromid, Benzfuroïn. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1334—40. 12. [1.] Juli. München.)

R. Otto, *Synthese von Aethern der Thiosulfonsäuren.* (Ber. Chem. Ges. **13.** 1282—83. 12. Juli. [28. Juni.] Braunschweig.)

Alexander Saytzeff, Zur *Constitution des Reductionsproductes des Succinylchlorides.* Veranlasst durch Bredt's Notiz über *Lactone* (S. 292) theilt Vf. mit, dass obiges Reductionsproduct nicht, wie er früher gemeint, ein Aldehyd, sondern das Anhydrid der normalen Buttersäure ist, das in die Reihe von Fittig's sogen. Lactonen gehört. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1061—62. 14. Juni. [30. April.] Kasan.)

F. Gantter und **C. Hell,** Zur *Kenntniss der Oxydations-Korksäure.* Dieselbe wurde aus Palmkernfett durch Oxydation mittels Salpetersäure dargestellt, und das Säuregemenge nach der Methode von Arppe getrennt. Zusammensetzung der reinen Säure, $C_8H_{14}O_4$, Schmelzp. 140°, siedet unzersetzt bei 300°; bei 15,5° lösen 100 Thle. Wasser 0,142 Säure. Dargestellt: K-, Na-, NH_4-, + Ba-, Sr-, Ca-, Mg-, Al-, Mn-, Ni-, Co-, Zn-, Cd-, Cu-, Pb-, Ag-, Hg-salz und der *Korksäureäthyläther* (15 g Säure auf 25 g Alkohol in 25 g concent. JH_2O_4): Siedep. 280°—282°; wird durch verdünnte Natronlauge nach längerem Kochen verseift, durch Ammoniak sehr schwer in das Korksäureamid verwandelt. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1165—70, 28. [11.*] Juni. Stuttgart.)

E. Bandrowsky, *Ueber Propargylsäure als Zersetzungsproduct der Acetylendicarbonsäure.* Die Acetylendicarbonsäure zersetzt sich rasch schon bei 100°, wobei sie ausser CO_2 und C eine sehr geringe Menge eines krystallisirten Körpers und ganz wenig eines nach Essigsäure riechenden Destillates liefert. Viel langsamer erfolgt die Zersetzung einer wässerigen Lösung, wobei fast genau so viel CO_2 entweicht, als der Gleichung $C_4H_2O_4 = CO_2 + C_3H_2O_2$ entspricht. Die Reindarstellung der entstandenen $C_3H_2O_2$ aus dem Rückstande bietet Schwierigkeiten, sie gelingt aber leicht, wenn man eine Lösung des K-salzes der A. im Wasserbade zersetzt und den Rückstand über H_2SO_4 verdunstet, wobei propargylsaures Kalium: $CH{\equiv}C.OOK + H_2O$ in schönen Krystallen anschiesst. Aus diesem Salze wurde mittels verdünnter H_2SO_4 Propargylsäure dargestellt als farblose, stark sauere, etwas nach Essigsäure riechende Flüssigkeit, die sich an der Luft dunkel färbt. Der Siedepunkt scheint bei 145° zu liegen, der Erstarrungspunkt bei —6°. Die salmiakähnlichen Krystalle schmelzen bei + 3°. Br wirkt energisch auf die P. ein; bisher wurde so Fittig's Dibromakrylsäure erhalten, mit dem Schmelzp. + 84°. Mit Na-Amalgam geht sie in Propionsäure über. (Listy chem. IV. 9. 15. Mai 1880. Krakau.)

E. Grimaux und **P. Adam,** *Synthese der Citronensäure.* Die Citronensäure ist eine dreibasische vieratomige Säure; ihre Beziehungen zur Aconit- und Tricarballylsäure und ihre Transformation in Aceton durch Oxydation haben ihre Constitution festzustellen gestattet. Man hat demnach nebenstehende Formel aufgestellt.

$$\begin{array}{l} CH_2{-}CO_2H \\ | \\ C{<}\begin{array}{l}OH\\CO_2H\end{array} \\ | \\ CH_2{-}CO_2H \end{array}$$

Betrachtet man diese Formel, so sieht man, dass die Citronensäure sich an den Aceton oder vielmehr an den Isopropylalkohol anschliesst; man kann sie auffassen als Isopropylalkohol, in welchem 3 Atome Wasserstoff durch die Gruppe CO_2H, den Rest der Ameisensäure, vertreten sind. Man kann die Citronensäure aber auch als Acetonsäure oder Oxyisobuttersäure, $C_4H_8O_3$, auffassen, welche Städeler durch Einwirkung von Cyanwasserstoff und Chlorwasserstoff auf Aceton erhielt, wenn man in derselben 2H durch $2CO_2H$ ersetzt:

$$C_4H_8O_3 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C{<}\begin{array}{l}OH\\CO_2H\end{array} \\ | \\ CH_3 \end{array};\quad C_6H_8O_7 = \begin{array}{l} CH_2{-}CO_2H \\ | \\ C{<}\begin{array}{l}OH\\CO_2H\end{array} \\ | \\ CH_2{-}CO_2H \end{array}$$

Acetonsäure — Citronensäure

Dieser Auffassung entsprechend könnte man zu ihr gelangen, wenn man von der Dichlorcrotonsäure, $CH_2Cl{-}C(OH)(CO_2H){-}CH_2Cl$ ausgehend die zwei Cl-Atome durch Cyan ersetzte und dann das Cyanür nach bekannten Methoden verseifte. Da man nicht annehmen

konnte, das Dichlorderivat der Acetonsäure, welche durch Chlor zersetzt wird, direct zu erhalten, so versuchten die Vff. die Einwirkung von Dichloraceton mit HCy und HCl. Es existiren zwei Dichloracetone, von denen das eine durch Einwirkung von Chlor auf Aceton, das andere durch Oxydation von Dichlorhydrin entsteht. In dem ersteren stehen die beiden Chloratome in einer Methylgruppe, in dem anderen sind sie an zwei verschiedenen C-At. fixirt. Offenbar muss man letzteres als Ausgangspunkt zur Synthese der Citronensäure nehmen. Dichlorhydrin wurde aus Glycerin und Chlorschwefel dargestellt und dann durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt.

Das symmetrische Dichloraceton wurde durch Verbindung mit Natriumdisulfit gereinigt und dann im Wasserbade mit concentrirter Cyanwasserstoffsäure erhitzt. Das *Cyandichloraceton* ist ein krystallisirbarer Körper, wurde aber nicht isolirt, sondern mit Chlorwasserstoff behandelt. Nach der Reaction destillirte man im Vacuum und erschöpfte mit Aether, welcher nach dem Verdampfen einen dicken Syrup hinterliess, der nach einigen Tagen in eine Krystallmasse überging. Dies war die erwartete *Dichloracetonsäure*, welche durchscheinende bei 90°—92° schmelzende, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystallblätter bildet, ohne Zersetzung nicht destillirt, aber bei gelinder Wärme sublimirt. Diese Säure wurde nun mit Natriumcarbonat gesättigt und mit 2 Molekülen Cyankalium in concentrirter Lösung erhitzt. Die hierdurch gebildete *Dicyanacetonsäure* wurde nicht isolirt, sondern die Lösung mit HCl-Gas gesättigt, fünfzehn Stunden lang im Wasserbade erhitzt, dann im Vacuum destillirt und die entstandene Säure durch vorsichtige Behandlung mit Kalkmilch gebunden. Endlich zersetzte man das unlösliche Kalksalz durch Schwefelsäure, concentrirte die Säure im Vacuum und überliess sie der freiwilligen Verdunstung. Nach zwei bis drei Tagen hatten sich Krystalle abgeschieden, deren Identität mit Citronensäure leicht festgestellt werden konnte: sie sind hart, scharf sauer schmeckend, sehr löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol, schwach löslich in Aether, verlieren bei 100° 8,6 p. c. Wasser (die Formel, $C_6H_8O_7 = 2H_2O$ verlangt 8,5 p. c.) und geben bei der Analyse Zahlen, die gut mit der Formel übereinstimmen. Unter dem Mikroskop zeigen sie die charakteristische Form der Citronensäure und schmelzen bei 146—147°, wie gewöhnliche Citronensäure, mit der sie verglichen werden. Auch in jeder anderen Hinsicht lässt sich die Identität darthun, worüber man das Original vergleiche.

Die oben gemachten Voraussetzungen haben sich also vollständig erfüllt, und trotz der Complicirtheit ihres Moleküls ist die Synthese auch dieser Säure gelungen. (C. r. **90.** 1252—55. [31.*] Mai.)

A. Villiers, Ueber die *Aetherification der Bromwasserstoffsäure.* Vf. hat (wie Berthelot und Péan de St.-Gilles für organische Säuren) die Geschwindigkeit und die Grenze der Aetherification für Gemische aus verschiedenen Mengen Säure und Alkohol (bez. auch Wasser) bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

$$I. = \frac{1}{2}HBr + C_4H_6O_2; \quad II. \frac{1}{10}HBr + C_4H_6O_2.$$

Kein Wasser; gewöhnliche Temperatur.

Nach	1	2	7	78	406	657 Tagen
I.:	18,3	26,5	41,0	60,0	67,2	68,0 p. c.
II.:	3,8	5,2	10,7	34,1	49,0	52,5 p. c.

Diese Tabelle zeigt, dass HBr sich viel rascher ätherificirt, als die Essigsäure. Die Mischung I. scheint schon nach 400 Tagen die Grenze erreicht zu haben.

Eine andere Versuchsreihe bei 44° ergab nach 150 Tagen für I.: 79,6 p. c.; für II.: 59,9 p. c. — Eine dritte bei 100° für I.: 88,7 p. c.; für II.: 80,0 p. c.

Die folgenden Versuche beziehen sich auf Gemenge von HBr, Alkohol und Wasser. I. bedeutet: Coëfficient der Aetherification nach 657 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur; II. Grenze bei 44°, III. Grenze bei 100°.

Zusammensetzung des Gemenges	I.	II.	III.
$\frac{1}{2}HBr + C_4H_6O_2$	68,0	79,6	88,7
$\frac{1}{2}HBr + C_4H_6O_2 + 2HO$	32,7	57,8	72,4
$\frac{1}{2}HBr + C_4H_6O_2 + 10HO$	0	4,0	20,5
$\frac{1}{10}HBr + C_4H_6O_2$	52,5	59,9	80,1
$\frac{1}{10}HBr + C_4H_6O_2 + 2HO$	0	4,5	19,8
$\frac{1}{10}HBr + C_4H_6O_2 + 10HO$	0	0	0

Die Aetherification von HBr hört also bei Gegenwart einer gewissen Wassermenge vollständig auf, während bei den organischen Säuren durch die Vermehrung des Wassers die Grenze nur herabgedrückt wird. (C. r. **90.** 1488—91. 21. Juni; C. r. **90.** [28.*] Juni.)

A. Villiers, Ueber die *Aetherification der Jod- und Chlorwasserstoffsäure.* 1. *Jodwasserstoff.* Man versuchte folgende Gemenge: I. $^1/_2 HJ + C_4H_6O_2$; II. $^1/_{10} HJ + C_4H_6O_2$. Aetherificirt wurden bei gewöhnlicher Temperatur:

	Sogleich	Nach 1	7	78	404	657 Tagen
I.	33,8	53,4	69,1	71,4	71,4	— p. c.
II.	0,3	6,9	19,9	—	59,5	61,0 p. c.

Die Aetherification geht viel rascher vor sich als bei HBr, und die Grenze für I. ist beinahe nach 1 Woche erreicht. Folgendes sind die Grenzen für verschiedene Temperaturen:

I. bei gewöhnl. Temper. 71,4; bei 44° —; bei 100° 94,2
II. „ „ —; „ 69,9; „ 85,5.

2. *Jodwasserstoff, Wasser und Alkohol.* I. $^1/_2 HJ + C_4H_6O_2$; II. do. + 2HO; III. do. + 10HO; IV. $^1/_{10} HJ + C_4H_6O_2$; V. do. + 2HO; VI. do. + 10HO

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Bei gewöhnl. Temperatur	71,4	50,1	4,7	61,0	4,0	0
bei 44°	—	73,3	23,6	69,9	15,6	4,5
bei 100°	94,2	85,0	44,9	85,5	27,3	9,3

3. *Chlorwasserstoff.* I. $^1/_2 HCl + C_4H_6O_2$; II. $^1/_{10} HCl + C_4H_6O_2$; bei gewöhnlicher Temperatur:

	Nach 1	8	118	344	600	852 Tagen
I.	Spur	1,3	9,4	31,6	40,9	44,4 p. c.
II.	Spur	1,1	3,5	16,9	23,8	27,0 p. c.

Die Aetherification verläuft also viel langsamer als bei HBr und HJ und selbst den organischen Säuren; die Grenze konnte nicht erreicht werden. Mit steigender Temperatur aber ist der Verlauf viel rascher: bei 100° war die Grenze für beide Gemische bereits nach 24 Stunden erreicht (bei Essigsäure erst nach 120 Stunden).

4. *Chlorwasserstoff, Wasser und Alkohol.* Folgendes sind die Resultate:

	Bei gewöhnl. Temp. nach 719 Tagen	Bei 44° nach 62 Tagen	Bei 44° nach 221 Tagen	Grenze bei 100°
$^1/_2 HCl + C_4H_6O_2$ . . .	42,5	—	74,3	93,3
„ „ + $^1/_2$HO	28,5	—	66,8	89,1
„ „ + 1HO	19,6	—	58,9	86,0
„ „ + 2HO	7,9	—	45,2	79,9
„ „ + 4HO	0	—	24,3	68,2
„ „ + 5HO	0	9,4	—	62,9
„ „ + 10HO	0	2,0	—	34,4
„ „ + 30HO	0	0	—	0
$^1/_{10} HCl + C_4H_6O_2$ . . .	26,3	—	73,4	96,7
„ „ + $^1/_2$HO	0	—	24,5	83,6
„ „ + 1HO	0	4,6	—	70,3
„ „ + 2HO	0	2,6	—	49,1
„ „ + 4HO	0	0	—	25,5
„ „ + 5HO	0	0	—	20,3
„ „ + 10HO	0	0	—	0

Die Aetherification hört bei einer gewissen Grenze, die mit der Temperatur steigt, ganz auf. Der Werth dieser Grenze bei gewöhnlicher Temperatur ist interessant. Nehmen wir an, dass das Wasser in den obigen Gemengen ganz mit HCl, nicht mit dem Alkohol verbunden ist, so zeigt die letzte Tabelle, dass die Aetherification mit $^1/_2$HCl + 2HO (oder HCl + 4HO), resp. mit $^1/_{10}$HCl + $^1/_2$HO (oder HCl + 5HO) aufhört; die Grenze scheint also zwischen HCl + 4HO und HCl + 5HO zu liegen. Nun aber ist HCl + 4HO das erste Hydrat der HCl, welches, wie Pierre und Puchot gezeigt haben, bei niedriger Temperatur krystallisirt. — Bei höherer Temperatur steigt die Grenze rasch: bei 44° liegt sie bei HCl + 20HO, bei 100° zwischen HCl + 50HO und 60HO. (C. r. **90**. 1563—66. [28.*] Juni.)

A. Villiers, Ueber die *Aetherification der Wasserstoffsäuren.* An diese Versuchsresultate knüpft der Vf. folgende Bemerkungen. Zuerst ergiebt sich, dass die drei Wasserstoffsäuren eine verschiedene Aetherificationsgeschwindigkeit besitzen, und zwar aufsteigend

in der Reihenfolge HCl, HBr, HJ. Ferner sieht man, dass bei Gegenwart einer gewissen Menge Wasser in dem ursprünglichen Gemische die Aetherbildung nicht mehr stattfindet, abweichend von dem Verhalten der organischen Säuren für HCl liegt bei gewöhnlicher Temperatur diese oberste Grenze bei dem Gemenge HCl + 4HO, welches dem ersten Hydrate entspricht. Es scheint demnach, als könne sich die Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur nur ätherificiren, wenn sie weniger Wasser enthält, als diesem Hydrate entspricht, oder vielmehr, dass es nur das in diesem Hydrate gelöste HCl-Anhydrid sei, welches sich ätherificirt. (Vergl. die Arbeit von Berthelot über die Hydrate der Wasserstoffsäuren). Bei höherer Temperatur steigt die Grenze, was jedenfalls mit einer Dissociation des Säurehydrates zusammenhängt.

Was die wasserfreien Gemische anbelangt, so liegt die Grenze tiefer als bei den organischen Säuren, doch steigt sie mit der Temperatur, ebenfalls abweichend von dem Verhalten der letzteren. Dies Verhalten liegt nicht, wie man glauben könnte, in der Einwirkung des abgeschiedenen Wassers begründet (die Menge desselben widerspricht dem), sondern vielleicht darin, dass die Wasserstoffsäuren mit dem Alkohol Verbindungen bilden, die den Hydraten entsprechen (s. Dulcit, Bouchardat), und dass sich ein Gleichgewicht zwischen denselben bildet, welches der Aetherification eine Grenze setzt. (C. r. **91**. 62 bis 64. [5.*] Juli.)

de Forcrand, Ueber ein *Hydrat des Methyljodids.* Bringt man in ein kleines Glas einige Tropfen Methyljodid und taucht einen schmalen Streifen Filtrirpapier ein, so sieht man nach einiger Zeit die Ränder des Papieres sich mit kleinen Krystallschüppchen bedecken, welche rasch an Grösse zunehmen und schliesslich eine mehrere Millimeter dicke Schicht auf dem Papiere bilden. Sobald aller Aether aufgesaugt ist, bildet sich an der Spitze eines jeden Krystalles ein sehr kleines Wassertröpfchen, welches allmälig grösser wird, während der Krystall nach und nach verschwindet. Hierbei findet eine Temperaturerniedrigung von +16° auf —15° bis —16° statt (also fast so bedeutend wie beim Schwefelkohlenstoffe). Leitet man durch Methyljodid in einem Ballon einen raschen Luftstrom, so bedecken sich die Wände bald mit Krystallen. Die Zusammensetzung derselben wurde CH_3J,H_2O gefunden. Auch mit Chloroform, Aethylbromid und Aethyljodid erhielt Verf. ähnliche Resultate. (C. r. **90**. 1491—93. [21.*] Juni. Lyon.)

Leonhard Dobbin, Ueber einige *Reactionen des tertiären Butyljodids.* Zur Darstellung desselben wurde Isobutylalkohol durch rothen Phosphor und Jod in das primäre Jodid, dieses durch Kali in Isobutylen und letzteres durch rauchende HJ in das tertiäre Jodid umgewandelt. Mit Wasser zersetzt sich dasselbe in Jodwasserstoff und Trimethylcarbinol

$$(CH_3)_2CJ.CH_3 + HOH = HJ + (CH_3)_2.COH.CH_3;$$

mit Zinkoxyd giebt es Isotributylen:

$$6[(CH_3)_2CJ.CH_3] + 3ZnO = 2C_{12}H_{24} + 3H_2O + 3ZnJ_2$$

und mit Natrium, Isobutylen, Isotributylen, Wasserstoff und einen durch rauchende Schwefelsäure nicht absorbirbaren Kohlenwasserstoff. (J. of the Chem. Soc. **37**. 236—46. Mai.)

Armand Bertrand, *Verbindung des Aethyläthers mit Titantetrachlorid.* Eine solche erhält man, wenn man beide Verbindungen in Dampfform mischt, wobei schöne gelbe Krystalle entstehen. Die Verbindung erinnert an diejenige, welche Kuhlmann vor 35 Jahren und später Nicklès aus den Chloriden des Zinns, Antimons und Wismuths gewonnen haben. (Bull. Par. [N. S.] **33**. 566. 20. Juni.)

R. Anschütz und **Amé Pictet**, Verfahren zur *Herstellung der Weinsäure- und der Traubensäureäther.* Die Vff. beschreiben die Darstellung und Eigenschaften folgender Aether: Rechtsweinsäure-Diäthyläther, Rechtsweinsäure-Dinormalpropyläther, Traubensäure-Dimethyläther; ausserdem im Anschlusse daran: Diacetylrechtsweinsäureanhydrid, Dibenzoylrechtsweinsäureanhydrid, Diacetyltraubensäureanhydrid. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1175—78. 28. [9.] Juni. Bonn.)

Armand Bertrand, *Reduction des Salpetersäureäthyläthers durch Alkohol.* Erwärmt man eine gemischte alkoholische Lösung von Silbernitrat und Aethyljodid oder -bromid am Rückflusskühler so entsteht Jod-, resp. Bromsilber, aber die davon abgeschiedene Flüssigkeit liefert bei der Destillation kein Aethylnitrat. Durch Fractioniren erhält man zuerst ein wenig Aethyläther, welcher offenbar durch die Einwirkung des Silber- und Aethylhaloïdes auf den Alkohol entsteht; $^9/_{10}$ der ganzen Menge gehen bei etwa 78,5° über, dann wird das Thermometer bei 84—87° stationär, und endlich, wenn nur noch wenige Tropfen vorhanden sind, tritt Zersetzung ein unter Entwickelung salpetriger Dämpfe. Die Fraction über 80° ging beim Rectificiren zur einen Hälfte unter 75°, zur anderen über 80,5° über. Die erstere gab bei nochmaliger Destillation eine Fraction 18—20° welche sich als *Aethylnitrit* erwies; der Rest destillirte zwischen 20° und 70° und bestand zum grössten Theile aus Aldehyd. Das Aethylnitrat wird also durch Alkohol reducirt: es bildet sich Nitrit und Aldehyd:

$$C_2H_5NO_3 + C_2H_5OH + C_2H_5NO_2 + C_2H_4O + H_2O$$

(Bull. Par. [N. S.] **33**. 566—67. 20. Juni.)

A. Villiers, Darstellung des *neutralen Schwefelsäure-Aethyläthers.* Dieser Aether wurde 1848 von Wetherill entdeckt, welcher ihn durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Alkohol und auf Aether darstellte. Hierbei entsteht aber viel Isäthion- und vielleicht auch Aethionsäureäther, und die Ausbeute ist gering. Seitdem ist der Aether von mehreren Autoren durch Behandlung des Chlorschwefelsäureäthers (durch Einwirkung von Sulfurylchlorür auf Alkohol) mit Alkohol dargestellt worden. Vf. ist zu einer einfacheren Darstellungsweise gelangt, welche sich auf die Einwirkung gewöhnlicher Schwefelsäure auf Alkohol gründet. Der neutrale Aether bildet sich hierbei in kleinen Mengen sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch bei 100°, und kann durch Aether oder Chloroform aus dem mit Eiswasser versetzten Producte extrahirt werden. Vf. erhielt 5—7 g aus 400 g Alkohol gemengt mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure. Claesson hat zuerst die Bildung des Aethers unter diesen Bedingungen angekündigt und mitgetheilt, dass er auf diese Weise 25 g erhalten habe. Verf. hat über die obige Menge nicht hinauskommen können. Doch erreichte er eine bessere Ausbeute, indem er den Aether in dem Maasse, wie er sich bildete, durch Destillation entfernte. 200 g absoluter Alkohol wurden mit dem doppelten Volumen concentrirter Schwefelsäure langsam im Vacuum destillirt und lieferten 30 g normalen Aether; die mittlere Ausbeute betrug 25 g; sie ist desto besser, je langsamer man die Destillation leitet. Das Destillat theilt sich in zwei Schichten; die untere besteht aus dem neutralen Aether und ist farblos. Man kann ihn im Vacuum rectificiren.

Bei	45 mm	40 mm	35 mm	31 mm Druck
siedet er bei	120,5°	118,0°	115,5°	113,5°

Er krystallisirt und schmilzt bei —24,5°, löst sich in warmem Barytwasser und giebt die theoretische Menge schwefelweinsauren Baryt und Alkohol. Diese Art der Zersetzung gestattet, ihn als äthylschwefelsaures Aethyl zu betrachten. (C. r. **90**. 1291—92. [31.*] Mai.)

Ad. Claus und **R. Lindhorst**, *Einwirkung von Brom auf Dichlorhydrin* und der sogen. *Propylphycit.* Bei Anwendung von nicht mehr als $3 Br_2$ (und ½ Volum Wasser) erfolgt die Reaction nach:

$$C_3H_6Cl_2O + 3 Br_2 = C_3H_2Br_2Cl_2O + 4 HBr,$$

es wird also wesentlich *Dibromdichloraceton* gebildet (bei weniger Brom erfolgt die Umsetzung nur unvollständig), welches als Hydrat schöne farblose Krystalle bildet. Erhitzt man das farblose Reactionsproduct, so kommt eine zweite Umsetzung zur Geltung, indem sich Chlor aus dem Dichlordibromaceton gegen Brom aus HBr austauscht, wodurch *Tribrommonochloraceton*, $C_3H_2Br_3ClO$, entsteht, prismatische nadelförmige Krystalle. Bei längerem Erhitzen wird auch das letzte Chloratom (vielleicht vollständig) durch Br ersetzt. — Durch Barytwasser wird das Dichlordibromaceton zersetzt, wobei ein unlösliches Barytsalz entsteht, nach dessen Zersetzung durch Salzsäure in der Flüssigkeit Ameisensäure und Glykolsäure sich finden; durch die unsymmetrische Structurformel $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2}{Cl}\!>\!C{-}CO{-}C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{Br_2}{Cl}$, deren Richtigkeit Vf. noch weiter zu bestätigen hofft, würde sich diese Zersetzung erklären.

Vielfältige Versuche der Verff. lassen keinen Zweifel, dass bei der Einwirkung des Broms auf Dichlorhydrin immer in erster Linie zugleich die Oxydation des mittleren Kohlenstoffatomes zur Acetonbindung erfolgt, dass also ein Körper von der Zusammensetzung des hypothetischen Bromdichlorhydrins, aus welchem ein phycitartiger Körper abgeleitet werden könnte, nicht entsteht. Die in früheren Versuchen nachgewiesene Glycerinsäure rührte unzweifelhaft daher, dass für die Umsetzung mit Barythydrat ein noch Dichlorhydrin enthaltendes Material angewendet, und dass aus diesem durch das Kochen mit der starken Base Glycerin regenerirt wurde, das dann bei der Oxydation mit Salpetersäure Glycerin liefern musste. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1209—12. 28. [13.] Juni. Freiburg i. B. [Diese Untersuchung ist bereits vor vier Jahren ausgeführt]).

E. Duvillier und **A. Buisine**, Ueber die *Einwirkung von Methylbromid und -jodid auf Methylamin.* In ihrer letzten Note (S. 327) haben die Verff. gezeigt, dass durch Einwirkung von Methylnitrat auf Methylamin das Hauptproduct Tetramethylammoniumnitrat ist u. nur eine geringe Menge Di- und Trimethylamin entsteht. In der Absicht, grössere Mengen Dimethylamin zu erhalten, haben sie die Einwirkung von Methylbromid und -jodid versucht, sind aber zu denselben Resultaten gelangt, wie mit Methylnitrat. Man erhitzte ein Molekül Bromid mit ein Molekül Methylamin in Holzgeist gelöst in geschlossener Röhre auf 100°, zersetzte das Product durch Destillation mit Kali und constatirte, dass die flüchtigen Basen fast ganz aus unverändertem Methylamin bestanden und nur eine kleine Menge Di- und Trimethylamin enthielten, während in dem Destillationsrückstande Tetramethylammoniumbromid nachgewiesen wurde, welches sonach das Hauptproduct der Reaction bildete.

Ferner wurde 1 Mol. Methyljodid auf eine Lösung von 1 Mol. Methylamin in Holzgeist tropfenweis zur Einwirkung gebracht. Es trat sogleich eine lebhafte Reaction ein, wobei ein reichlicher Niederschlag von Tetramethylammoniumjodid entsteht. Durch gelindes Erwärmen wurde die Reaction beendigt und die von dem Niederschlage getrennte Flüssig-

keit mit Kali destillirt. Die flüchtigen Basen bestanden auch hier fast ganz aus Methylamin und nur sehr wenig Di- und Trimethylamin.

Die Einwirkung der drei Haloidäther auf Methylamin ist also der des Methyljodides auf Ammoniak vergleichbar, in welchem Falle sich nach HOFMANN als Hauptproduct Tetramethylammoniumjodid bildet.

Alle bisherigen Versuche zeigen, dass die *Darstellung des Dimethylamins* immer eine umständliche Sache ist, weil es sich bei allen Reactionen stets nur in kleiner Menge bildet. Auch die Methoden von BAEYER und CARO (Zersetzung von Nitrosodimethylanilin durch Kali) und von MERTENS (Zersetzung von Dinitrodimethylanilin durch Kali), setzen langwierige und mühevolle Operationen voraus, und deshalb empfiehlt sich als relativ ergiebigste Quelle für dieses Präparat immer noch das käufliche sogen. Trimethylamin (**79**. 548 und 806). (C. r. **90**. 1426—27. [14.*] Juni.)

August Bernthsen, Ueber das *Verhalten des Succinimids gegen Phosphorpentachlorid und gegen Zinkstaub*. Die Notiz von CH. A. BELL (S. 394) veranlasst den Vf. zu der Mittheilung, dass man nach Versuchen, die er mit **C. Buch** ausgeführt hat, durch Darstellung eines Succinimidchlorides, $C_2H_4<^{CCl_2}_{CCl_2}>NH$, od. $C_2H_4<^{CCl}_{CCl_2}>N$, und Reduction desselben mit Zinkstaub etc. zu einer dem *Piperidin* homologen Base, $C_2H_4<^{CH_2}_{CH_2}>NH$, oder einer entsprechenden wasserstoffärmeren Base (z. B. Pyrrol) gelangen kann. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1047—50. 14. Juni. [14. Mai.] Heidelberg.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Alb. Fitz, Ueber *Spaltpilzgährungen*. 6. Mitth. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1309—12. 12. Juli. [30. Juni.])

Ad. Würtz, Ueber das *Papaïn*, ein Beitrag zur *Geschichte der Fermente*. Ueber das Ferment der Carica papaya sind bereits einige allgemeine Mittheilungen gemacht worden (**79**. 633). Es wurde gesagt, dass der Milchsaft der Pflanze kurze Zeit nachdem er ausgeflossen ist, eine Art Coagulation erleidet und sich in einen wässerigen Theil und ein weisses Mus trennt, welches das gleiche, mitunter sogar ein grösseres Volum einnimmt, als jener. Die mit Alkohol versetzte Flüssigkeit giebt einen Niederschlag, welcher aus Papaïn besteht; aber auch aus dem Muse kann man dasselbe erhalten; denn wenn man es mit Wasser längere Zeit digerirt, so löst es sich, wahrscheinlich infolge einer Wasseraufnahme, und die concentrirte Lösung scheidet dann auf Alkoholzusatz das Ferment ab. 125 g Milchsaft lieferten aus der wässerigen Flüssigkeit 0,89 g Papaïn (45,62 C u. 6,72 H); das abgepresste Mus wurde mit 125 g Wasser im Mörser zerquetscht, filtrirt, der Rest auf dem Filter abermals mit 90 g Wasser zerquetscht. Beide Waschwässer wurden nach Zusatz einiger Tropfen Blausäure im Vacuum concentrirt und gaben 2,3 g Papaïn. Das nach dem zweimaligen Auswaschen im Volum schon sehr reducirte Mus wurde wiederum zwei Mal mit (142 und 150 ccm) Wasser in gleicher Weise behandelt und lieferte nach dem Abdampfen im Vacuum 1,1 g Papaïn von energisch verdauender Wirkung (49,77 C und 7,21 H). Der wenig beträchtliche Rückstand wurde von neuem mit 50 ccm Wasser digerirt und das Waschwasser mit 10 g feuchtem Fibrin versetzt. Nach 2 Tagen waren nur noch 8 g Fibrin und die abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Salpetersäure schwach getrübt: das fünfte Waschwasser enthielt also immer noch Ferment. Nach diesen fünf Waschungen blieben nur noch 5 g feuchtes Mus zurück, entsprechend 0,564 g Trockensubstanz. 2,5 g desselben mit 10 g feuchtem Fibrin versetzt (bei 50°) hinterliessen nach noch 2 Tagen nur noch 6 g feuchtes Fibrin und die filtrirte Flüssigkeit trübte sich stark mit Salpetersäure. — Bei einem anderen Versuche wurde das Mus von 100 g Saft in Wasser vertheilt und der dicke Brei drei Mal mit Wasser gewaschen; die Waschwässer vereinigte man mit der ersten Flüssigkeit, concentrirte das Ganze im Vacuum und fällte durch Alkohol. Das so erhaltene Papaïn (I.) war sehr weiss. Das auf dem Filter gebliebene Mus wurde mit viel Wasser verrieben wie vorher, und die im Vacuum concentrirten Waschwässer lieferten ein zweites Präparat (II.) Die Analyse ergab:

			Nach Abzug der Asche	
	I.	II.	I.	II.
Kohlenstoff	42,21	44,18	46,90	48,55
Wasserstoff	6,28	6,28	6,99	6,90
Asche	10,00	9,00	—	—

Es ist hierdurch nachgewiesen, dass das durch Waschen von allem Löslichen befreite Mus durch Einwirkung reinen Wassers ein Ferment liefert, welches fähig ist, Fibrin zu verdauen. Die Analysen zeigen, dass das Ferment keine völlig constante Zusammensetzung hat, der Gehalt des Kohlenstoffes schwankt zwischen 46 und 53 p. c., und der des Stick-

stoffes zwischen 14 und 18 p. c., abzüglich der Asche; auch der Aschengehalt schwankt, nämlich zwischen 4 und 12, selbst 20 p. c. Die Asche besteht zum grössten Theile aus phosphorsaurem Kalk, ferner Schwefelsäure und etwas Kali.

Es folgt aus diesen Beobachtungen, dass aus dem frischen, sowie aus dem mit Wasser digerirten Safte von Carica papaya durch Alkohol eine Substanz von wechselnder Zusammensetzung gefällt wird, was nicht überraschen darf, da das Ferment mit anderen amorphen Substanzen, namentlich mit modificirten Eiweissstoffen (Peptonen) gemischt sein kann. Da letztere leichter dialysirbar sind, als das Ferment selbst, so konnte man hoffen, letzteres im Dialysator zu concentriren. In der That hat der Versuch gezeigt, dass der Rückstand von der Dialyse ein Ferment giebt, welches reicher an Kohlenstoff ist und nur 1 bis 3 oder 4 p. c. Asche enthält. Folgendes sind einige Analysen des so gereinigten Fermentes, nach Abzug der Asche

Kohlenstoff	50,77	51,80	50,70	52,77
Wasserstoff	7,23	6,71	7,00	7,47
Stickstoff	—	—	—	15,17

Diese Analysen zeigen, dass sich das dialysirte Product in seiner Zusammensetzung den Eiweisskörpern nähert, und diese Analogie wird dadurch erhöht, dass das Papaïn auch eine gewisse Menge Schwefel enthält. Bei zwei Bestimmungen ergab sich: 2,61 und 22 p. c. S.

Die obigen Analysen sind immer noch zu wenig übereinstimmend, um daraus eine Formel ableiten zu können. Man versuchte eine Reinigung, durch Bleisubacetat, welches bekanntlich die Albuminate und Peptone fällt, indem man eine rohe Papaïnlösung vorsichtig so lange mit Bleiessig versetzte, bis eine abfiltrirte Probe keinen Niederschlag mehr gab. Letzterer wurde abgeschieden und das Filtrat mit H_2S gesättigt. Die Flüssigkeit färbte sich schwarz, aber das Schwefelblei schied sich nicht in Flocken ab, sondern blieb in feiner Vertheilung suspendirt. Um es zu trennen, versetzte man die im Vacuum concentrirte Flüssigkeit mit einigen Tropfen Alkohol, damit das sich abscheidende Papaïn das Schwefelblei mit niederreisse. Die so geklärte Lösung gab mit Alkohol einen weissen Niederschlag von Papaïn. Drei so gereinigte Producte von verschiedener Darstellung ergaben (nach Abzug der Asche):

Kohlenstoff	52,36	52,19	52, 9
Wasserstoff	7,37	7,12	—
Stickstoff	16,94	16,40	16,44
Asche	2,60	4,22	3,40

Hieraus ergiebt sich also, dass das Papaïn in der That die Zusammensetzung eines Eiweisskörpers besitzt. Im reinen Zustande ist es in Wasser sehr löslich, indem es dazu weniger als sein eigenes Gewicht bedarf; die Lösung schäumt beim Schütteln stark, selbst im verdünnten Zustande, sie trübt sich beim Erhitzen, coagulirt aber nicht. Wird sie einige Tage sich selbst überlassen, so trübt sie sich ebenfalls und zeigt sich unter dem Mikroskope mit Vibrionen und Bacterien erfüllt. Sie wird durch Salzsäure gefällt und der Niederschlag durch überschüssige Säure wieder gelöst. Salpetersäure bewirkt eine dickflockige gelbe Fällung, welche sich gleichfalls in überschüssiger Säure löst. Phosphorsäure und Essigsäure erzeugen keinen Niederschlag, wohl aber Metaphosphorsäure, ebenso Cyankalium mit Essigsäure. Quecksilbersublimat: unmittelbar keine Fällung, mit der Zeit eine Trübung, beim Kochen reichlicher Niederschlag. Bleiessig: keine Fällung, nur eine leichte, im Ueberschusse lösliche Trübung; mit Kali tritt Schwarzfärbung ein durch Bildung von Schwefelblei. Kupfersulfat: violetter Niederschlag, in Kali mit schön blauer Farbe löslich. Platinchlorid: reichlicher Niederschlag, ebenso Tannin. Pikrinsäure: Niederschlag, im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich. Millon'sches Reagens: reichlicher, gelblichweisser Niederschlag, welcher bei gelindem Erwärmen ziegelroth wird. Dieses Verhalten ist im Allgemeinen das der Eiweisskörper, mit einigen Abweichungen, besonders gegen Quecksilbersublimat und Bleiessig. Durch seine Wirkung auf Eiweisskörper stellt sich das Papaïn, dem pankreatischen Fermente, welches von Kühne *Tryphin* genannt worden ist, nahe, doch ist es schwächer als dieses. Es löst zwar rasch grosse Mengen Fibrin, selbst in neutraler Flüssigkeit, aber damit die Lösung durch Salpetersäure nicht gefällt werde, muss man ziemlich viel Papaïn anwenden, z. B. 0,3 g für 10 g feuchtes Fibrin, und die Digestion bei 50° zwei Mal 24 Stunden fortsetzen. In diesem Falle bleibt nur ein unbedeutender Rückstand von Dyspepton, sehr reich an mineralischer Substanz und die filtrirte Lösung giebt mit Salpetersäure nur eine sehr unbedeutende Trübung, welche von überschüssigem Fermente herrühren kann. Uebrigens bildet sich bei allen diesen Digestionen eine gewisse Menge wasserreicherer Peptone, welche in Alkohol, selbst in der Wärme, löslich sind.

Die Schnelligkeit, mit welcher die Papaïnlösung sich mit Mikrobien erfüllt, hat den

Vf. veranlasst, zu versuchen, ob letztere nicht an der raschen Lösung des Fibrins mitwirken. Es ist aber nicht der Fall: die Verdauung des Fibrins findet auch bei Gegenwart von Blausäure, Borsäure und Carbolsäure statt, d. h. unter Bedingungen, welche die Bildung von Mikrobien aufheben.

Schliesslich bemerkt Verf. noch, dass er aus dem Safte von Carica papaya eine fette verseifbare Substanz und eine krystallisirbare stickstoffhaltige Verbindung extrahirt hat, welche in der Flüssigkeit gelöst bleibt, aus der man das rohe Papaïn gefällt hat. (C. r. **90**. 1379—85. [14.*] Juni.)

Adolf Mayer, Ueber den *Einfluss der Sauerstoffzufuhr auf die Gährung*. Nachdem man lange Zeit hindurch den Einfluss des Sauerstoffes als einen gährungsfeindlichen aufgefasst, hat C. Nägeli in seiner neuen *molecularphysiologischen Gährungstheorie* den umgekehrten Satz verfochten und die directe Nützlichkeit des Sauerstoffes behauptet. Vf. veröffentlicht neue Versuche, welche zeigen, dass der freie Sauerstoff ohne merklichen directen Einfluss auf die Gährung ist und dieselbe nur insofern begünstigt, als, wie bekannt, die *Hefenbildung* durch ihn begünstigt wird. — Dabei beschreibt er eine Beobachtung, welche den *Einfluss organischer Säuren auf die Gährung* darthut, und zu weiteren Untersuchungen Veranlassung geben dürfte. In sehr concentrirten Zuckerlösungen (30 p. c.) nämlich stellen die Hefezellen ihre Thätigkeit ein; ihr Protoplasma zeigt sich contrahirt und sie nehmen auch ihre Sprossungen und die Gährung nicht wieder auf, wenn später die Zuckerlösung verdünnt wird. Nur wenige Zellen widerstehen und unterhalten einige Zeit, auf einen Bruchtheil ihres alten Volumens reducirt, träge Sprossungen und Gährung. Die ganze Sache verändert sich von Grund aus, wenn man der Flüssigkeit unter Beibehaltung des ursprünglichen Zuckergehaltes einige Procente von weinsaurem Kalinatron zusetzte. Starke Gährung, vielfältige Sprossung, normales Protoplasma, Zellen von normalem Volumen, später Ausscheidung von viel Weinstein. (Landw. Ver.-Stat. **25**. 301—25; Mitte Juni. Febr.]; Ber. Chem. Ges. **13**. 1163—64. Wageningen.)

Ueber die neuen Wasserstofflinien, die Spectren der weissen Fixsterne und die Dissociation des Calciums,

von

H. W. Vogel.

Nach der bisher geltenden Anschauung soll das Spectrum des Wasserstoffes nur aus 4 Hauptlinien bestehen. Bei meinen im Februar und Juli 1879 publicirten (Berl. Monatsber. 1879. 116 u. 558) photographischen Aufnahmen wasserstoffhaltiger Geisslerröhren erhielt ich jedoch neben diesen bekannten Linien mehrere neue im Violet und Ultraviolet, die den Hauptwasserstofflinien an Intensität und Schärfe nahe kamen, und deren Charakter u. Wellenlänge ich a. a. O. angegeben habe. Dass diese Linien der grossen Mehrzahl nach wirklich Wasserstofflinien sind, wies ich neuerdings durch Untersuchung einer Geisslerröhre nach, die unter den grössten Vorsichtsmaassregeln mit chemisch reinem, elektrolytisch entwickeltem Wasserstoffe gefüllt wurde.

Unter diesen neuen Linien fällt vor allem eine durch ihre ausserordentliche Intensität und durch ihr Zusammenfallen mit der Linie H_1, Fraunhofer, auf, dieselbe findet sich auf allen meinen Wasserstoffspectralaufnahmen; ihre Wellenlänge gab ich früher a. a. O. auf 3968 an; sie ist jedoch nach neueren Aufnahmen, auf welchen Sonnenspectrum und Wasserstoffspectrum neben einander auf derselben Platte photographirt wurden, etwas grösser, annähernd 3969.

Die Existenz dieser Linie, welche ich als Hd_ε (im Anschlusse an $Hd_{\alpha,\beta,\gamma \text{ u. } \delta}$. Ich bezeichne Wasserstoff hier mit Hd, um die nahe liegende Verwechselung mit H_1, Fraunhofer, zu vermeiden) bezeichne, veranlasst mich zu einigen, wie ich glaube, nicht uninteressanten Folgerungen.

Lockyer hat auf Grund der Thatsache, dass das Spectrum des Calciums in hoher Temperatur sich ändert, die Vermuthung ausgesprochen, dass das-

selbe dissociirt werde und in zwei Körper X und Y zerfalle, von denen der eine die erste H-Linie (Fraunhofer), der andere die zweite liefern soll. Es ist ihm jedoch nicht gelungen, diese Dissociation des Calciums mit irdischen Wärmequellen nachzuweisen (Proc. Royal Soc. **28.** 157). Dagegen glaubt er, dass die Dissociation in der hohen Temperatur der „weissen" Sterne erfolge, auf Grund der Photographien der Spectren der Vega und des Sirius von Huggins, in welchen die erste H (Fraunhofer)-Linie „ebenso dick ist wie die von Secchi verzeichnete vierte Wasserstofflinie," während die zweite entweder gänzlich fehlt oder kaum sichtbar ist.

Ich deute diese Thatsache in anderer Weise, indem ich die in den Fixsternspectren isolirt erscheinende H_1-Linie als die damit zusammenfallende fünfte Wasserstofflinie ansehe.

Ich glaube dazu um so mehr berechtigt zu sein, als bekanntlich die Wasserstofflinien in den Spectren gedachter Sterne in ausgezeichneter Weise entwickelt sind und breiter und intensiver erscheinen, als die Wasserstofflinien im Sonnenspectrum.

Eine noch grössere Stütze gewinnt aber, wie ich glaube, meine Ansicht durch die neueste Publication Huggins' über seine Photographien der Spectren der weissen Sterne (Compt. rend. **2.** 1880).

Er giebt darin die Lage der von ihm im Violet und Ultraviolet erhaltenen Linien an. Zwei derselben entsprechen den bekannten Wasserstofflinien Hd_γ und Hd_δ; die vier folgenden aber stimmen in so auffälliger Weise mit den von mir publicirten (a. a. O. S. 591) Wellenlängen der Wasserstofflinien überein, dass sie zweifellos diesem Körper zugerechnet werden müssen.

Ich gebe hier das Verzeichniss:

Huggins' Sternlinien:	Meine Wasserstofflinien*:
3968	3968 Hd_ε
3888,5	3887 Hd_ζ
3834	3834 Hd_η
3795	3795 Hd_θ

Huggins giebt noch ausserdem sechs Linien. Mein Spectrum reicht jedoch nicht so weit in's Ultraviolet als das seinige, da ich mit Glasprismen, er mit Quarzprismen arbeitete. In einem in der „Nature" vom 22. Januar d. J. enthaltenen Auszuge seiner Arbeit ist gesagt; It is at once suggested that — (the lines) — are connected with each other and represent probably one substance and two at least belong to hydrogen.

Ich glaube auf Grund der oben angegebenen Zahlen die Behauptung aufstellen zu dürfen, dass die gegebenen Sternlinien (und wahrscheinlich die übrigen ultravioletten) dem Wasserstoffe angehören.

Es bedarf noch genauerer Untersuchungen, um festzustellen, ob die ultravioletten Wasserstofflinien sich auch im Sonnenspectrum finden. Die Anwesenheit der fünften Wasserstofflinie wird sich schwer feststellen lassen, da sie durch die anliegende breite Calciumlinie verdeckt ist. Dagegen glaube ich, dass sie schon umgekehrt in der Chromosphäre gesehen worden ist**.

Lockyer weist (a. a. O.) auf die Beobachtungen Young's hin, nach welcher die H_1-Linie 25 Mal, die H_2-Linie (die Lockyer K nennt) nur 50 Mal

* Ich führe hier die Zahlen an, wie ich sie Juli v. J. in den Berliner Monatsberichten S. 591 publicirt habe. Neuerdings erhielt ich noch eine weitere Wasserstofflinie, deren Wellenlänge sich zu 3769 ergab. Diese entspricht sehr nahe der Huggins'schen Sternlinie 3767,5.

** Neuerdings habe ich die fünfte Wasserstofflinie in einer besonders hell leuchtenden Wasserstoffröhre mit blossem Auge beobachtet.

in die Chromosphäre injicirt gesehen wurde, und erklärt LOCKYER dieses selbstständige Auftreten der H_1-Linie (ohne H_2) aus der von ihm vorausgesetzten Dissociation des Calciums. Ich dagegen glaube, dass die in den vorliegenden Fällen einzeln gesehene umgekehrte angebliche H_1-Linie die fünfte Wasserstofflinie ist.

Von vorstehenden Resultaten setzte ich Hrn. HUGGINS in London brieflich in Kenntniss, und antwortete er mir, meine Schlussfolgerungen anerkennend: I think, there is little doubt, that all the strong lines in the spectrum of α Lyrae are due to hydrogen. After Mr. LOCKYER had seen my star lines, he took some photographs of H and sent a short paper to the R. S. in December last, stating that a line of H agrees with H_1 (FRAUNHOFER), but of course, your paper has a prior date*.

In einem jüngst in dem Photographic Journal vom 20. Febr. erschienenen Artikel theilt Mr. HUGGINS mit, dass auch er Spectra vom Wasserstoffe aufgenommen habe. Auch ihm ist die mit H_1 coincidirende Linie aufgefallen, und rechnet er diese dem Wasserstoffe zu.

Das neue Spectrum des Wasserstoffes, welches ich nunmehr erhalten habe, zeichnet sich vor den früher publicirten vor allem durch seine Freiheit von fremden Linien aus. Es fehlen die auf Taf. I. meiner Abhandlung S. 582 der Monatsberichte 1879 erkannten Quecksilberlinien Nr. 10. 12. 20 u. 21 (s. S. 592. 593 und 589 a. a. O.), ferner die mir damals räthselhaften Linien Nr. 6 und 22, die jetzt von PAALZOW und mir als Sauerstofflinien erkannt sind. Ferner fehlt Nr. 13 nahe h, die ich dem Kohlenoxydgase zurechne. Dagegen sind die übrigen Linien, welche ich damals dem Kohlenoxydgase zurechnete, Nr. 23. 24 und 27, wieder vorhanden. Die grössere Schärfe der neuen Photographie lässt aber bestimmt erkennen, dass diese Linien in ihrem ganzen Charakter von den Kohlenoxydbanden gleicher Lage durchaus abweichen, und sehe ich sie jetzt als Wasserstofflinien an. Wäre wirklich Kohlenoxydgas vorhanden, so müsste sich dieses durch die Linie CO_ζ (bei h), der stärksten von allen, kundgeben. Diese aber fehlt gänzlich.

Ferner ist auffällig, dass statt der Quecksilberlinien 10 und 12, welche hier fehlen, einige neue feine Wasserstofflinien, die fast mit ihnen zusammenfallen, erscheinen.

Aus dem Vorhergehenden geht bereits hervor, dass ich die sämmtlichen, in dem neuen Spectrum enthaltenen Linien, auch die feinen, dem Wasserstoffe zurechne.

Der Umstand, dass dieselben im Sonnenspectrum sich nicht finden, ist kein Einwand. Bekanntlich werden nicht alle Linien der Körper, deren Gegenwart man in der Sonne vermuthet, umgekehrt gesehen.

Indem ich mir Publication der Photographie des neuen Wasserstoffspectrums und speciellere Beschreibung vorbehalte, beschränke ich mich vorläufig auf Anführung des ultravioletten Theiles des gedachten neuen Spectrums.

Die Wellenlängen wurden zunächst durch Vergleichung mit DRAPER's Linien des ultravioletten Spectrums bestimmt** und dann (mit Rücksicht

---

* Ich habe inzwischen von Hrn. LOCKYER selbst einen Separatabzug dieser Publication erhalten, aus welcher hervorgeht, dass er meine älteren Arbeiten in den Berliner Monatsberichten nicht kannte.

** Die Vergleichung mit DRAPER's photographischem Spectrum führte rascher zum Ziele, da in diesem die Linien sich genau in denselben Intensitätsverhältnissen zeigen, wie man sie in Spectralphotographien erhält. In CORNU's Spectrum sind manche Linien schwach, die in der Photographie stark erscheinen, und umgekehrt, daher die directe Vergleichung oft schwierig.

auf den von mir a. a. O. S. 591 bemerkten Fehler in Draper's Tafel) nach Cornu's Tafel corrigirt:

	Nr.	Wellenlänge	Charakter	Bemerkungen
Hd_λ	1	3769	schwache Linie, ziemlich scharf	coincidirt nahe mit Huggins' Sternlinie 3767,5
Hd_θ	2	3795	schwache Linie, ziemlich scharf	coinc. mit Huggins' Sternlinie 3795
Hd_η	3	3801	ziemlich schwache Linie, unscharf	
	4	3834	ziemlich starke Linie, scharf	coinc. mit Huggins' Sternlinie 3834
	5	3849	mittlere, unscharfe Linie	die in früheren Spectren erhaltene Bande 3841 (a. a. O. S. 591) ist in den neuen Spectren nicht sichtbar
	6	3856—62	Bande aus drei mittleren, unscharfen Linien bestehend	
	6a	3867	schwache Linie, unscharf	
	7	3870—2	mittlere, unscharfe Bande	so hell wie Hd_η
	8	3877	sehr schwache, unscharfe Linie	
	8a	3881	schwache, unscharfe Linie	
Hd_ζ	9	3887	sehr starke Linie, scharf	coinc. m. Huggins' Sternlinie 3887,5
	10	3889, 3904	sehr schwache, unscharfe Linien	
	11	3924, 3928	sehr schwache, unscharfe Linien	
	12	3944	schwache Linie, unscharf	mit Al coincidirend
		3950	schwache Linie	
		3960	sehr schwache Linie, unscharf	
		3962	mittlere Linie, unscharf	
Hd_ε	13	3969	sehr starke Linie, scharf	coinc. nahe mit H_1 der Sonne

(Berliner Monatsber. 1880. S. 192—198. [12.*] Februar. Berlin.)

Kleine Mittheilungen.

Zur Geschichte des Chinidins und Cinchonidins und Normirung der Nomenclatur dieser Chinaalkaloide durch den chinologischen Congress in Amsterdam, 13. April 1877, von G. Kerner. Es giebt wenig Körper in der organischen Chemie, welche seit ihrer Entdeckung so oft unabsichtlich und absichtlich von Namensveränderungen heimgesucht worden sind, als die dem Chinin isomere Base „Chinidin“ und das dem Cinchonin isomere „Cinchonidin“. Die Ursache hiervon liegt theils in dem Umstande, dass Forscher verschiedener Nationalitäten zu verschiedenen Zeiten diese Basen immer wieder auf's Neue entdeckten und sie bona fide mit anderen Namen belegten, theils und ganz besonders in dem lange Jahre hindurch bestandenen Usus des Handels, unter der Bezeichnung „Chinidin. sulfuric.“ in verschiedenen Verhältnissen zusammenkrystallisirtes oder zusammengemischtes Chinaalkaloidsulfat zum Verkauf zu bringen. Auf diese Weise gelangten selbst in die Universitätssammlungen und Industrieausstellungen Präparate, welche nicht die Salze unvermischter Chinabasen darstellten, und man beging vielfach den Fehler, solche nicht reine Chinidine als besondere Chinidinmodificationen anzusehen.

Vf. weist in einem längeren Artikel darauf hin, wie nöthig es ist, der Verwirrung in der Nomenclatur der genannten Chinaalkaloide ein Ende zu machen, besonders aber den von Hesse für das Chinidin vorgeschlagenen Namen „Conchinin“ abzulehnen und nach dem Beschlusse des Chinologen-Congresses (Amsterdam 1877) unter dem Namen „Chinidin“ ausschliesslich die dem Chinin isomere, krystallisirbare und verwitternde, das charakteristische schwerlösliche, Jodhydrat bildende Chinabase zu begreifen. Am Schlusse seiner Abhandlung giebt Vf. eine übersichtliche Charakteristik der vier genuinen Hauptalkaloide der Chinarinden in folgendem Schema (die selteneren, und die amorphen Alkaloide, sowie die Alkaloidderivate sind hierbei absichtlich nicht aufgeführt):

Isomere Alkaloide von der Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2 + xH_2O$.	Drehen die Polarisationsebene nach links. Bilden in Wasser sehr schwer lösliche Monotartrate.		Isomere Alkaloide von der Formel $C_{20}H_{24}N_2O$.
Ihre Lösungen in Sauerstoffsäuren fluoresciren blau. Die Lösungen ihrer Salze geben mit Chlorwasser und Ammon eine charakteristische Grünfärbung. Die reinen Alkaloide bilden krystallinische Hydrate, welche verwittern.	**Chinin.** In Aether leicht löslich. Seine meisten Salze sind weit schwerer löslich, als die entsprechenden Salze der übrigen Chinaalkaloide. Bildet einen in Alkohol schwer löslichen, charakteristischen Herapathit.	**Cinchonidin.** In Aether sehr schwer löslich. Bildet derbe, grosse wasserhelle Krystalle als Hydrochlorat. Kommt in 2 Modificationen vor, die sich durch die Form der Sulfate unterscheiden.	Ihre sauren Lösungen fluoresciren nicht und geben mit Chlorwasser u. Ammon keine Grünfärbung. Die reinen Alkaloide krystallisiren wasserfrei und verwittern daher nicht.
	Chinidin. In Aether schwer löslich. Bildet ein in Wasser und Alkohol sehr schwer lösliches krystallinisches Hydrojodat.	**Cinchonin.** In Aether am schwersten löslich. Wird aus mässig verdünnten neutralen Lösungen durch KJ nicht gefällt. Das Hydrojodat ist in Alkohol leicht löslich.	
	Drehen die Polarisationsebene nach rechts. Ihre Monotartrate sind in Wasser relativ leicht löslich.		

(Arch. Pharm. [3.] **16.** 259—72. 16. April. Jena; Pharm. Centralh. **21.** 158.)

Anilinfarben, von K. Engau. Unter den in letzter Zeit zur Verwendung gekommenen Neuheiten der Anilinfarbenfabrication sind besonders zwei Producte der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Stuttgart etc., Fuchsin S und Lichtgrün S, erwähnenswerth. Beide füllen Lücken in der Reihe der Anilinfarben aus, die sich in den verschiedensten Wollfärbereibranchen in unangenehmer Weise fühlbar machten. — *Fuchsin S* giebt dieselben Farben, welche bisher mit dem gewöhnlichen Fuchsin zu erzielen waren. Der Unterschied besteht darin, dass das letztere nur im kochend heissen Wasserbade ohne jede Beize, ersteres aber unter Kochen mit einem geringen Zusatze von Schwefelsäure oder Weinsteinpräparat oder Glaubersalz und Schwefelsäure gefärbt wird. Hieraus ergeben sich folgende, auch bereits in der Praxis erprobte Vorzüge. Erstens widerstehen die mit Fuchsin S dargestellten Farbentöne vollständig der Walke und Wäsche mit Seife, aber nicht mit Soda, wodurch der bei gewöhnlichen Fuchsinfarben so lästige Uebelstand des Blutens (Aufnahme des durch die Seife gehobenen Farbestoffes von anderen gleichzeitig gewalkenen Farben) ganz wegfällt. Und zweitens kann Fuchsin S zur Darstellung „säureechter“ Farben benutzt werden. Da das Product sehr leicht löslich und frei von im Wasser unlöslichen Substanzen ist, so setzt man es gleich in fester Form zu und bedarf es nicht des vorherigen Lösens in kochendem Wasser und Filtrirens. — *Lichtgrün S* giebt dasselbe, bei künstlichem Lichte besonders feurige Grün, wie Methylgrün, Malachitgrün etc. Die Anwendung desselben bietet deshalb ganz wesentliche Vortheile, weil es unter viel einfacheren Bedingungen von der Wollfaser aufgenommen wird, als seine Concurrenten. Das

Verfahren ist sehr einfach. Man färbt im kochenden Bade, welchem pro Kilo Wolle 60 g Weinsteinpräparat oder dem entsprechend Glaubersalz und Schwefelsäure zugesetzt sind. Die Darstellung des Nachtgrün war bis jetzt nur möglich in Holzgefässen mit Vermeidung aller Metalle, ausser Zink und erforderte zwei Bäder, Sud- und Ausfärbebad. Mit Lichtgrün S kann man aber in jedem Gefässe färben und bedarf es nur eines Bades. Ein zweiter Vortheil liegt darin, dass es im Verein mit Indigocarmin und Gelbholz gewöhnliche grüne Nüancen giebt, die ebenso lebhaft sind als die gleichen mit Indigocarmin und Pikrinsäure. Erstere haben aber die Vorzüge, der Walke u. Wäsche vollkommen zu widerstehen und auch bei künstlichem Lichte als „Grün" zu gelten. (D. Ind.-Ztg 1880. 166. 28. April.)

Patente: Math. Bird, London. *Ersatzmittel für Leder.* Pressen von Lederabfällen etc. mit Talk, Asbest etc. (E. P. 1879. vom 13. Mai 1879.) — Gustav Bischof, London. *Conservirung der Butter.* Bedeckung mit Eisenschwamm und Wasser. (E. P. 2290 v. 10. Juni 1879.) — Georg Borsche, Leopoldshall. Apparat zur *continuirlichen Darstellung von Brom.* Begegnung der abwärts laufenden, Brom haltigen Flüssigkeit und eines aufsteigenden Chlorstromes in einem geeigneten Raume. (D. P. 9353 vom 18. Juli 1879.) — H. Büssing, Braunschweig. *Fällen von Bleiweiss* aus Lösungen von basisch-essigsaurem Blei. Besonderes Gefäss dazu. (D. P. 4505 v. 16. Juni 1878.) — E. Carey, H. Gaskell und F. Hurter, Widnes. *Reinigung von Alkalilösungen.* Beseitigung der Ferrocyanverbb. durch Luft oder Schwefel, Sulfide, Hyposulfide etc. (E. P. 2939 v. 18. Juli 1879.) — Ludw. Dankwerth und Fr. Sanders, Petersburg. *Herstellung von künstlichem Kautschuk.* Holz- und Kohlentheeröl, Hanföl und Leinöl mit wenig Ozokerit, Wallrath und Schwefel. (D. P. 9620 v. 18. Juni 1879.) — Alb. P. G. Daumesnil, Paris. *Ueberziehen von Metallen mit einem schützenden Ueberzuge.* Bestreichen mit einem Gemische von Platinsalmiak und Bleiborat und Erhitzen. (D. P. 10059 v. 18. Oct. 1879.) — Franz Dietrich, München. Aufarbeitung der Mutterlaugen bei der *Fabrication der Weinsäure* durch theilweises Neutralisiren der sauren Mutterlaugen mit Kalk und Ausfällen von saurem weinsaurem Kalium durch Zusatz von neutralem weinsaurem Kalium. (D. P. 10111 v. 10. Aug. 1879.) — Victor Ducancel, Rheims. *Beizmittel für Wolle.* 4 Thle. $CuSO_4$, 4 Thle. $FeSO_4$, 2 Thle. SH_2O_4 von 66°B., 3 Weinstein, 1 Thonerde, 1 Thl. Na_2SO_4, 1 Kaliumchromat, 3 Oxalsäure. (E. P. 2219 v. 4. Juni 1879.) — E. Farrington, Paris. *Behandlung von Asphalt zur Pflasterung.* Imprägniren mit Schwefelkohlenstoff, Naphta, Benzol etc. (D. P. 2560 v. 26. Juni 1879.) — Charles Felhoen, Newyork. *Explosivstoff.* Schiesspulver mit 10 p. c. Nitronaphtalin. (E. P. 2266 vom 9. Juni 1879.) — Theodor Fleitmann, Iserlohn. *Herstellung von zinkhaltigem Nickel.* Reduction eines Gemenges von Zinkoxyd und Nickeloxyd. (D. P. 9405 v. 6. Sept. 1879.)

Inhalt: Anschütz und Aimé Pictet, Herstell. der Weinsäure- und der Traubensäureäther 487. — Baldrowski, E., Propargylsäure 484. — Bell, C. A., und F. L. Teed, Bestimm. der Dampfdichte im Barometervacuum 481. — Bernthsen, A., Verh. des Succinimids gegen Phosphorpentachlorid 489. — Bertrand, A., Verh. des Aethyläthers mit Titantetrachlorid 487; Reduction des Salpetersäure-Aethyläthers 487. — Bird, M., Ersatzmittel für Leder 496. — Bischof, G., Conservir. der Butter 496. — Borsche, G., Continuirl. Darstell. von Brom 496. — Bourgoin, E., Darstell. der Malons. 483. — Böttinger, C., Mesoxalsäure 484. — Brühl, J. W. H., Physikalische Eigenschaften der Körper und ihrer chemischen Constitution 481; Chemische Constitution organischer Körper 481. — Buch, C., Verh. des Succinimidchlorides gegen PCl_5 und Zn 489. — Büssing, H., Fällen von Bleiweiss 496. — Carey, E., H. Gaskell u. F. Hurter, Reinigung v. Alkalilösungen 496. — Claus, Ad., u. R. Lindhorst, Einw. von Brom auf Dichlorhydrin 488. — Daumesnil, Alb. P. G., Ueberziehen v. Metallen m. einem schützenden Ueberzuge 496. — Dankwerth, L., und Fr. Sanders, Herstell. v. künstl. Kautschuk 496. — Dietrich, Fr., Fabric. d. Weins. 496. — Ditte, A., Kältemisch. 482. — Dobbin, L., Reaction d. tertiären Butyljodids 487. — Ducancel, V., Beizmittel f. Wolle 496. — Duvillier, E., u. A. Buisine, Einw. v. Methylbromid u. -jodid auf Methylamin 488. — Engau, K., Anilinfarben 495. — Erlenmeyer, E., Amidomilchsäuren verschied. Ursprunges 483. — Farrington, E., Asphalt zur Pflasterung 496. — Felhoen, Charl., Explosivstoff 496. — Fischer, E., Furfurol 484. — Fitz, A., Doppelsalze einiger Fettsäuren 483; Spaltpilzgährungen 489. — Fleitmann, Th., Herstell. von zinkhaltigem Nickel 496. — Forcrand, de, Hydrat des Methyljodids 487. — Ganther, F., und C. Hell, Oxydations-Korksäure 484. — Grimaux, E., und B. Adam, Synthese der Citronsäure 484. — Hartley, Molecularstructur der Kohlenwasserstoffe 482. — Heintz, W., Diäthylidenlactamids. 483. — Kerner, G., Chinidin und Cinchonidin 495. — Mayer, A., Einfluss der Sauerstoffzufuhr auf die Gährung 491. — Meyer, V., Dampfdichte des Jods 481. — Muir, Pattison, Chem. Gleichgewicht 481. — Naumann, Al., Dissociationsgang des Joddampfes 481. — Offer, H., Kryohydrate 481. — Otto, R., Constit. der Sulfinsäuren 483; Synthese von Aethern der Thiosulfonsäuren 484. — Pettersson, O., u. G. Ekstrand, Kritik d. Meyer'schen Dampfdichtebestimmungsmethode 481. — Saytzeff, Al., Reductionsprod. d. Succinylchlorides 484. — Schröder, H., Dichtigkeitsmessungen fester organ. Verbb. 481. — Thorpe, T. E., Molculargewicht und spec. Gew. von Flüssigk. 481. — Villiers, A., Aetherification der Bromwasserstoffs. 485; Aetherif. der Jod- u. Chlorwasserstoffs. 486; Aetherificat. der Wasserstoffs. 486; Schwefels.-Aethyläther 488. — Vogel, H., Neue Wasserstofflinien, die Spectren der weissen Fixsterne u. die Dissociation des Calciums 491. — Wallach, O., u. O. Bischof, Dichlorakrylsäure 483. — Wiebe, H. F., Ausdehnung u. das Molecularvolum flüssig. org. Verbb. 481. — Würtz, Ad., Papain 489.

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

№ 32. Chemisches Central-Blatt. 11. August 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

J. M. Crafts, Einige Bemerkungen über die *Dampfdichte des Jods.* (Ber. Chem. Ges. **13**. 1316—21. 12. Juli. [27. Juni.] Genf.)

H. F. Wiebe, Ueber die *specifische Wärme und die Ausdehnung der starren Elemente.* (Ber. Chem. Ges. **13**. 1258—62. 12. Juli. [Juni.] Berlin.)

W. Louguinine, *Verbrennungswärme einiger isomeren Alkohole der fetten Reihe und des Oenanthols.* Vf. fand für die vollständige Verbrennung folgender Körper, berechnet für 1 Mol. derselben:

1.	Normaler Propylalkohol, $CH_3CH_2CH_2OH$	480 313 cal
2.	Secundärer Isopropylalkohol, $(CH_3)_2CHOH$	478 254 „
3.	Primärer, nicht normaler Isobutylalkohol, $(CH_3)_2CHCH_2OH$	636 706 „
4.	Gährungsamylalkohol, ein Gemenge von Isobutylcarbinol, $(CH_3)_2CHCH_2OH$, Methyläthylcarbinol, $(CH_3)(C_2H_5)CHCH_2OH$ und vielleicht auch von normalem Amylalkohol	793 623 „
5.	Dimethyläthylcarbinol, $(CH_3)_2C_2H_5.COH$	788 543 „

Die Vergleichung dieser Zahlen ergiebt für den Propyl- und Amylalkohol, dass bei isomeren Substanzen, die die gleiche chemische Function aber eine verschiedene Structur haben, die Isomerie auf die Verbrennungswärme, als auch auf die Bildungswärme in wahrnehmbarer Weise nicht einwirkt, und dass demnach für die verschiedene Gruppirung der C-, H- und O-Atome die gleiche Wärmemenge erforderlich ist. Es folgt daraus ferner, dass die Umwandlung eines Alkohols in einen secundären oder tertiären einen thermischen Effect geben muss, dessen Summe gleich Null ist. Diese Schlussfolgerungen sind aber nur dann zutreffend, wenn die Verdampfungswärmen gleich sind.

6. Oenanthol, $C_7H_{14}O$ . . . . 1 062 596 cal

Die Verbrennungswärme des zu diesem Aldehyd gehörenden Alkohols ist noch nicht bestimmt. Nach der Tabelle von Favre und Silbermann müsste sie 1 099 680 cal betragen; also 37 094 cal mehr als die des Aldehyds. Diese Zahl ist kleiner als die, welche der Differenz zwischen dem Propylalkohol und dem Aceton entspricht (54 000 cal). (C. r. **90**. 1279—82. [31.*] Mai.)

Berthelot, Ueber die *Verbrennungswärme der wichtigsten Kohlenwasserstoffe.* Die folgenden Untersuchungen umfassen alle kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Gase, welche über 0° nicht flüssig sind. Die Versuche wurden mittels des Verpuffers ausgeführt. Die Zahlen bedeuten die Verbrennungswärme für constantes Volumen. Bisher hat man immer (S. 321) die Verbrennungswärme für constanten Druck gemessen; es ist aber leicht, von der einen zur andern überzugehen, zu welchem Zwecke Vf. auf die von ihm in seinem Essai de Soc. chim. **1**. 115 gegebenen Formeln verweist.

1. *Kohlenoxyd.* — Es wurde durch Detonation gefunden für C_2O_2 = 28 g: 68,0 bei constantem Vol., 68,3 bei constantem Drucke*. Durch Verbrennung von reinem CO fand

* Nach Favre und Silbermann 67,3, Andrews 68,1, Thomsen 66,8. Alle diese Experimentatoren haben mit einem Gemenge von Kohlenoxyd u. Wasserstoff gearbeitet und nicht mit *reinem* Kohlenoxyd.

Vf. vor einigen Jahren 68,2 und auf nassem Wege 68,5 (Ann. Chim. Phys. [5.] **5**. 316: **13**. 13.) Nimmt man an, dass C_2 (Diamant) + O_4 = C_2O_4 entwickelt: + 94,0 so hat man:

C_2 (Diamant) + O_2 = C_2O_2, entwickelt: + 25,7.

2. *Wasserstoff*. — Durch Detonation wurde gefunden für H_2 = 2g: 69,2. Hier braucht man nicht zwischen constantem Volumen und constantem Drucke zu unterscheiden, weil sich das Verbrennungsproduct zu einer Flüssigkeit condensirt. Die Zahl stimmt mit 69,0 überein, welche Vf. als Mittelzahl aus den Versuchen von Dulong, Hess, Grassi, Favre und Silbermann und Andrews erhielt (Ann. Chim. Phys. [4.] **6**. 360.) Durch die Versuche von Thomsen und von Schrötter und Wartha wird dieser Mittelwerth nicht wesentlich geändert. Jener fand 68,3. (Vf. sucht die Ursache dieser Abweichung durch eine Erörterung der Th'schen Versuche und Berechnungen nachzuweisen):

3. *Cyan*. — Für die Verbrennung des Cyans im Verpuffer hat Vf. vor kurzem für C_4N_2 = 52 g: + 261,8 (S. 362) und für gewöhnliche Verbrennung + 263,2 gefunden. Das Mittel aus beiden Zahlen + 262,5 passt gleich gut für die Verbrennung bei constantem Volumen und constantem Drucke. Daraus leitet sich ab:

C_4(Diamant) + N_2 = C_4N_2, absorbirt: — 74,5.

4. *Formen* (*Methan*). — Drei Detonationen ergaben für C_2H_4 = 16g : 213,2; 214,3; 210,7; im Mittel: 212,4 bei constantem Volumen, also 213,5 bei constantem Drucke. Das Gewicht des verbrannten Gases wurde bei diesem Versuche, wie bei allen folgenden, aus dem Gewichte der gebildeten Kohlensäure berechnet. Aeltere Versuche ergaben: 210,9 (Dulong); 209,0 (Favre und Silbermann); 209,8 (Andrews). Die Abweichungen halten sich innerhalb der Fehlergrenzen. Gleichwohl hält Vf. seine Zahl für die richtigere, weil sie keine Correction erfordert, und die ganze calorimetrische Messung nicht länger als drei Minuten gedauert hat.

5. *Methyl oder Aethylenhydrür* $(C_2H_3)_2$ oder C_4H_6. — Die Verbrennungswärme dieses Gases ist bis jetzt noch nicht gemessen worden. Vf. hat es durch Elektrolyse der Acetate nach Kolbe's Methode bereitet. Durch Detonation wurde gefunden 384,6; 388,7; 388,7. Mittel 387,4 bei constantem Volumen, und 388,8 bei constantem Drucke für C_4H_6 = 30 g.

6. *Aethylen* (*Dimethylen*): $(C_2H_2)_2$ oder C_4H_4 = 28 g. — Vier Detonationen ergaben 341,0; 341,4; 337,0; 341,9, Mittel: 340,3 bei constantem Volumen, und 341,4 bei constantem Drucke. Durch gewöhnliche Verbrennung wurde gefunden: 336,8 (Dulong), 332,0 (Favre und Silbermann), 334,4 (Andrews), 334,8 (Thomsen), 334,5 (Vf.). Alle diese Zahlen sind weniger genau als die obigen. (Bezüglich der Thomsen'schen Zahl zeigt Vf., dass dieselbe auf 340 kommt, wenn man die von Th. für nöthig erachtete Correction weglässt.)

7. *Acetylen* $(C_2H)_2$ oder C_4H_2 = 26 g. — Zwei Detonationen ergaben 318,7 und 311,0. Mittel: 314,9 bei constantem Volumen, 315,7 bei constantem Drucke. Vf. fand früher durch gewöhnliche Verbrennung 317,5 und auf nassem Wege 321 (Ann. Chem. Phys. [5.] **9**. 165 und **13**. 14), Thomsen durch gewöhnliche Verbrennung 311. Diese Zahlen geben ein Bild von der Fehlergrenze. Vf. nimmt 318,1 als Mittel an.

8. *Methyläther* (*Methyloxyd*) $(C_2H_3O)_2$ oder $C_2H_2(C_2H_4O_2)$ = 46 g. Drei Detonationen ergaben: 343,0; 345,8; 340,0; Mittel: 343,1 bei constantem Volumen, 344,2 bei constantem Drucke.

9. *Propylenhydrür* C_6H_8. — Zwei Versuche wurden gemacht: der eine mit einem Gase, welches 1867 durch Einwirkung von HJ auf Cyanäthyl bereitet und seitdem aufbewahrt war (es bestand aus 97 Volumen p. c. C_6H_8, 2 Volumen p. c. H und 1 Volumen p. c. N). Seine Verbrennung ergab (nach Abrechnung des H) 556,0 bei constantem Volumen. Zu dem anderen Versuche diente eine Probe, welche neuerlich durch Einwirkung von HJ auf Isopropyljodür bereitet war. Sie enthielt 48,1 p. c. C_6H_8, 50,0 H und 1,9 N. Die Verbrennung ergab (nach Abrechnung des H) 547,8 bei constantem Volumen. Das Mittel beider Zahlen ist 551,9 bei constantem Volumen, und 553,5 bei constantem Drucke. Die Versuche mit diesem Gase verliefen weniger regelmässig, als mit den anderen, und mehrere Versuche mussten verworfen werden, wahrscheinlich wegen einer beginnenden Verflüssigung des Gases.

10. *Propylen* (*Trimethylen*): $(C_2H_2)_3$ oder C_6H_6. Drei Detonationen ergaben 509,1; 510,0; 498,6; Mittel 505,9 bei constantem Volumen, 507,3 bei constantem Drucke für C_6H_6 = 42 g.

11. *Allylen*: C_6H_4, aus Chloraceton dargestellt, fünf Detonationen ergaben 473,1; 459,7; 450,3; 473,2; 462,7; Mittel: 465,4 bei constantem Volumen, 466,5 bei constantem Drucke.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt (s. n. S.)

1. Diese Zahlen zeigen zuerst, dass die Verbrennungswärme eines Kohlenwasserstoffs nicht gleich der seiner Elemente ist. Für die gesättigten Carbüre der Formenreihe $C_{2n}H_{2n+2}$ ist sie kleiner, und zwar ist die Abweichung für das Formen grösser als für seine Homologen, d. h. die Bildungswärme aus den Elementen ist für das Formen die grösste, was sehr gut zu der relativen Beständigkeit dieses Gases passt. Für das Propylen- und Aethylenhydrür ist die Abweichung nahezu die gleiche, und wenn die Zahl auch für die höheren Homologen constant bleibt, so könnte man, ohne die Fehlergrenzen des Versuchs

Gase	Formeln	Verbrennungswärme bei const. Drucke	Bildungswärme aus den Elementen	
			C=Diamant	C=organ., amorph
Wasserstoff	H_2	69,0		
Kohlenoxyd	C_2O_2	68,3	+25,7	+28,7
Cyan	$(C_2N)_2$ oder C_4N_2	262,5	—74,5	—68,5
Formen	C_2H_4	213,5	+18,5	+21,5
Methyl	$(C_2H_3)_2$ od. C_4H_6	388,8	+ 6,5	+12,5
Aethylen	$(C_2H_2)_2$ od. C_4H_4	341,4	—15,4	— 9,4
Acetylen	$(C_2H)_2$ od. C_4H_2	318,1	—60,4	—54,4
Methyläther	$(C_2H_3O)_2$	344,2	+50,8	+56,8
Propylenhydrür	C_6H_8	553,5	+ 4,5	+13,5
Propylen	$(C_2H_2)_3$ od. C_6H_6	507,3	—18,3	— 9,3
Allylen	C_6H_4	466,5	—46,5	—37,5

zu überschreiten, annehmen, dass ihre Verbrennungswärme mit der Summe derjenigen des Kohlenstoffes (Diamant) und Wasserstoffes übereinstimmt.

2. Die Bildungswärme der übrigen Carbüre ist negativ, indem die Abweichung zunimmt in dem Maasse, als die Verbindung wasserstoffärmer wird. Mit anderen Worten: das Acetylen spielt die Rolle eines Radicals in Bezug auf Aethylen und Methyl, und dieselbe Relation besteht zwischen Allylen, Propylen und Propylenhydrür. Das Cyan zeigt dasselbe Verhalten.

3. Die Fixation von H_2 auf Acetylen entwickelt + 45; auf Allylen + 28,2, wodurch ler Character der homologen Reihe in seinem ersten Gliede am bestimmtesten hervortritt, ibereinstimmend mit dem, was über das Formen gesagt wurde.

4. Die Fixation von H_2 auf Aethylen entwickelt + 21,9, auf Propylen + 22,8, also fast lie gleiche Menge.

5. Zwischen zwei auf einander folgenden Homologen sind die Abweichungen: in der 'ormenreihe 175,3 und 164,7; in der Aethylenreihe 165,9; in der Acetylenreihe 148,4, ährend die Verbrennung von C_2 (Diamant) + H_2 = 163 ist. Es ist wahrscheinlich, ass dieser letztere Werth mehr und mehr erreicht wird, je höher man in den Reihen aufsteigt.

6. Aethylen und Propylen entstehen aus den Elementen mit nahezu der gleichen Värmeabsorption.

7. Man könnte hier die Bildungswärme der Alkohole aus Kohlenwasserstoffen, sowie ie des Methyläthers, discutiren. Doch will sich Vf. diesen Gegenstand für eine nächste elegenheit aufbewahren, wo er die Verbrennungswärmen der gechlorten, geschwefelten, itrirten Gase etc. zu besprechen beabsichtigt. Hier ist nur noch hervorzuheben, dass die erbrennungswärme des Methyläthers sehr nahe der des Aethylens ist, von dem jener um ie Elemente des Wassers differirt. (C. r. **90.** 1240—46. [31.*] Mai.)

Jul. Thomsen, Ueber die *thermische Bildung der Oxyde des Stickstoffes.* Verf. zeigt ırch eine Zusammenstellung verschiedener von Berthelot vor kurzem (S. 321) veröffentchten Resultate mit früher von ihm erhaltenen Zahlen die genaue Uebereinstimmung rselben:

Reaction	Thomsen	Betthelot
(N, O)	— 21 575c	— 21 600c
(N, O_2)	— 2 005	— 2 600
(N, O_3, H)	+ 41 510	+ 41 600
(N, O_3, K)	+119 480	+118 700
(N, O_3, Na)	+111 250	+110 600
(N, O_3, Ag)	+ 28 740	+ 28 700
(N_2, O_6, Sr)	+219 850	+219 600
(N_2, O_6, Ca)	+203 230	+202 400
(N_2, O_6, Pb)	+105 500	+105 600
(N_2, O_3, H_4)	+ 88 060	+ 87 900
(N_2, O_2, H_4)	+ 64 950	+ 64 800 etc.

lurch die Hinfälligkeit der Bemerkung B's. in der zweiten Note auf S. 323 erwiesen (Ber. Chem. Ges. **13.** 1093—95. 14. Juni. Kopenhagen.)

4. Organische Chemie.

Robert Otto, Verhalten des *Quecksilber- und Bleiäthylmercaptids bei höherer Temperatur.* Ersteres giebt bei 180°—190° metallisches Quecksilber und Aethyldisulfid, letzteres Schwefelblei und Aethylsulfür. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1289—90. 12. Juli. [28. Juni. Braunschweig.)

A. Gautier, Beobachtungen in Bezug auf eine Note von VINCENT und DELACHANAL über das *Methylcyanid.* (s. S. 291). Vf. weist darauf hin, dass er bereits im Jahre 18.. bis 1869 einige Mittheilungen über diese Verbindung gemacht hat, welche fast genau mit den Angaben der Genannten übereinstimmen: Siedepunkt 82°, Schmelzpunkt —41°, Dichte bei 4° 0,8018, Brechungsindex für die rothe Wasserstofflinie 1,34267, für die grüne 1,34.. (Bull. Par. [N. S.] **33**. 517—18. 5. Juni. Paris. Soc. Chim.)

Félix Allihn, Ueber den *Verzuckerungsprocess bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Stärkemehl* bei höheren Temperaturen. Die Verzuckerung der Stärke durch verdünnte Schwefelsäure geht im Allgemeinen um so rascher und vollständiger vor sich, je concentrirter die Säure, je länger die Einwirkungsdauer und je höher die Einwirkungstemperatur ist. Die Menge der verzuckerten Stärke ist bis zu einer Umsetzung von 40 bis 50 p. c. der Einwirkungsdauer proportional. In den späteren Stadien verläuft der Process immer langsamer, so dass eine vollständige Verzuckerung, wenn überhaupt unter den gegebenen Verhältnissen möglich, erst nach einer unverhältnissmässig langen Einwirkungsdauer erreichbar ist. Die Ursache dieser Verzögerung liegt hauptsächlich in der verschiedenen Widerstandsfähigkeit der Dextrine gegen verdünnte Säuren. (J. p. Ch. [N. F.] **22**. 46—47. Mitte Juni. [Februar.] Leipzig. Landw. physiol. Inst.)

E. Meissl, Das *specifische Drehungsvermögen der Lactose.* (J. pr. Ch. [N. F.] **22**. 97—103. Mitte Juni. [Sept. 1879.] Wien. Landw. Vers.-St.)

A. Levallois, Gegenwart *einer in Glykose überführbaren Substanz in Soja hispida.* Mit Bezugnahme auf PELLET (S. 410) theilt Vf. mit, dass er in den Samen dieser Pflanze 9—10 p. c. einer in Alkohol löslichen Substanz gefunden habe, welche Kupferlösung nicht reducirt, nachdem sie einige Minuten lang mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser gekocht worden ist; sie dreht bedeutend nach rechts; nach dem Kochen mit Säure nähert sich ihr Drehungsvermögen dem der Glykose. Sie steht durch ihre optischen Eigenschaften dem Dextrin nahe, unterscheidet sich aber von demselben durch die Schnelligkeit mit welcher sie in Glykose übergeht. (C. r. **90**. 1293. [31.*] Mai.)

Rudolf Andreasch, Eine *neue Synthese des Sulfhydantoïns.* Vf. zeigt, dass das bisher und aus Monochloressigsäure und Sulfoharnstoff darstellbare Sulfhydantoïn auch beim Erwärmen von Cyanamid mit *Thiaglykolsäure* entsteht, nach der Gleichung

$$\begin{matrix} C\equiv N \\ | \\ NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} HS-CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} = \begin{matrix} NH=C-S-CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ NH - CO \end{matrix} + H_2O.$$

(Wien. Anz. 1880. **84**. [22.*] April. Graz.)

Rudolf Andreasch, Ueber ein neues Derivat des Sulfhydantoïns, die *Carbamidsulfonessigsäure.* Vf. beschreibt das Kaliumsalz einer neuen Säure, der Carbamidsulfonessigsäure, die bei der vorsichtigen Oxydation des Sulfhydantoïns mittels Kaliumchlorats und Salzsäure entsteht, nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Sulfhydantoïn}}{C_3H_4N_2SO} + H_2O + 3O = \underset{\text{Neue Säure}}{C_3H_6N_2SO_5}$$

Das Kaliumsalz, $C_3H_5KN_2SO_5$, stellt farblose Tafeln dar, deren Krystallbestimmung J. RUMPF ausgeführt hat. Dasselbe ist in kaltem Wasser schwer löslich, lässt sich aber leicht aus kochendem Wasser umkrystallisiren; andere Salze, sowie die freie Säure daraus darzustellen, ist nicht gelungen. Durch salpetrige Säure wird das carbamidsulfonessigsaure Kalium unter Entwickelung von Kohlensäure und Stickstoff in saures sulfonessigsaures Kalium übergeführt:

$$C_3H_5KN_2SO_5 + N_2O_3 = C_2H_3KSO_5 + CO_2 + 2N_2 + H_2O.$$

Da bisher keine sauren sulfonessigsauren Salze beschrieben wurden, stellte der Vf. aus Eisessig und Schwefelsäureanhydrid zunächst Sulfonessigsäure und aus dieser das saure Kaliumsalz dar, das sich mit dem oben erhaltenen Salze vollkommen identisch erwies. Durch diese Zersetzung ergiebt sich als der wahrscheinlichste Ausdruck der Constitution des neuen Körpers folgende Formel: $CO{<}^{NH_2}_{NH-CO-CH_2-SO_3H}$, so dass der Name Carbamidsulfonessigsäure gerechtfertigt erscheint. (Wien. Anz. 1880. 84—85. [22.*] April. Graz.)

V. Merz und **W. Weith**, Ueber die *substitutionsweise Einführung von Phenolresten.* (Ber. Chem. Ges. **13**. 1298—1302. 12. Juli. [28. Juni.] Zürich.)

Arthur Calm und **Karl Heumann**, Ueber einige *Substitutionsderivate des Azobenzols: p-Dichlorhydrazobenzol*, Darstellung desselben und Verhalten zu Salzsäure, wodurch eine glatte Spaltung in p-Dichlorazobenzol und Anilin stattfindet

$$2(C_6H_4ClHN-NHClH_4C_6) = (C_6H_4ClN{=}NClH_4C_6) + 2C_6H_4ClNH_2.$$

p-Dibromhydrazobenzol verhält sich ganz analog. — *p-Dichlorazobenzolmonosulfonsäure*, Darstellung und Eigenschaften; *Nitrodichlorazobenzol*, *Nitroparadichlorazoxybenzol*. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1180—85. 28. [5.] Juni. Zürich.)

H. v. Roiche, Ueber zwei *Azodisulfobenzolsäuren*. (Lieb. Ann. **203**. 64—72. 10. Juni. [11. März.] Greifswald.)

C. Loring Jackson, und **A. W. Field**, Ueber die *Einwirkung von Brom auf Toluol und einige Derivate desselben*. Der Zweck dieser Untersuchung war der, dem Beilstein'schen Gesetze eine genauere Form zu geben, indem die Vff. die Menge des Broms bestimmten, welches in die Seitenkette bei verschiedenen Temperaturen, sowie in Anwesenheit verschiedener Mengen von Jod eintraten. Sie liessen deshalb Brom auf Toluol, p-Chlortoluol, p-Bromtoluol und o-Bromtoluol bei verschiedenen Temperaturen einwirken und erhielten Resultate, aus denen sie Folgendes ableiten: 1. Derjenige Theil des Beilstein'schen Gesetzes, welcher angiebt, dass Benzylverbindungen sich bei hoher und substituirte Toluole bei niedriger Temperatur bilden, wird durch unsere Versuche bestätigt. 2. Die Benzylverbindungen beginnen ungefähr beim Siedepunkte des Toluols (111°) das Hauptproduct zu sein, mit anderen Worten, es kann kein Zusammenhang zwischen dem Siedepunkte eines substituirten Toluols und der Temperatur, bei welcher das Brom hauptsächlich in die Seitenkette einzutreten anfängt, gefunden werden. Ueber 111° findet eine allmälige Zunahme der sich bildenden Menge mit der Temperatur statt, aber die ganze Zunahme von 111° bis zum Siedepunkte der Substanz ist gewöhnlich geringer als diejenige von 100° bis 111°. 3. Die Geschwindigkeit, mit welcher das Brom aufgenommen wird, steigert sich mit der Temperatur. 4. Toluol nimmt Brom rascher auf, als seine Substitutionsproducte. Dieses Resultat wird durch die Beobachtung von Beilstein und Kuhlberg bestätigt, dass es um so schwerer war, Chlor in die Seitenkette einzuführen, je mehr Chlor am Kern haftete. 5. Die Monobromtoluole scheinen das Brom in folgender Reihenfolge in die Seitenkette aufzunehmen: In der Parastellung am schnellsten; dann folgt die Meta- und zum Schluss die Orthostellung. 6. Derjenige Theil des Beilstein'schen Gesetzes, welcher angiebt, dass beim Vorhandensein von Jod keine Benzylverbindung gebildet wird, selbst beim Siedepunkte nicht, ist unrichtig, wenn der Gehalt des Jods 10 p. c. oder weniger beträgt, und es ist wahrscheinlich, dass ein wenig Benzylbromid aus Toluol sich bei 111° bildet, selbst beim Vorhandensein von 40 p. c. Jod. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1215—16. 28. [1.] Juni. [Der amer. Acad. vorgelegt am 12. Juni 1878]. Harward-Univ. Cambridge, V. St.)

C. Loring Jackson und **J. Fleming White**, Ueber einige *p-Chlorbenzylverbindungen*. p-Chlorbenzylsulfosäure, aus p-Chlorbenzylbromid (Schmelzpunkt 48,5°) durch Natriumsulfid hergestellt krystallisirt in viereckigen Blättchen, Schmelzpunkt 108°(?). Na-Salz ohne Aq., K-Salz dsgl., Ba-Salz mit 2 Aq., Ca-Salz mit 7 und 2 Aq., Cu-Salz mit 2 Aq., Pb-Salz mit 1 Aq., bas. Pb-Salz, $PbO_2H_22H_2O$. — p-Chlorbenzylmercaptid, $(C_6H_4ClCH_2S)Hg$, p-Chlorbenzyldisulfid, $(C_6H_4ClCH_2)_2S_2$, Schmelzpunkt 59°, p-Chlorbenzyldisulfiddioxyd, $(C_6H_4ClCH_2)S_2O_2$. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1217—18. 28. [1.] Juni. [Der amer. Acad. vorgelegt am 12. März 1879]. Harward-Univ. Cambridge, V. St.)

C. Loring Jackson und **J. Fleming White**, Ueber einige *o-Brombenzylverbindungen*. o-Brombenzylbromid, $C_6H_4BrCH_2CH_2Br$, o-Brombenzylalkohol, $C_6H_4BrCH_2OH$, o-Brombenzylcyanid, o-Brom-α-toluyls., $C_6H_4BrCH_2COOH$, o-Brombenzylsulfocyanat, $C_6H_4BrCH_2SCN$, primäres o-Brombenzylamin, $C_6H_4BrCH_2NH_2$, secundäre Base, $(C_6H_4BrCH_2)_2NH$, tertiäre Base, $C_6H_4BrCH_2)_3N$. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1218—19. 28. [1.] Juni. [Der amer. Acad. vorgelegt am 12. Nov. 1879.] Harward-Univ. Cambridge. V. St.)

Robert Otto, Ueber die sogenannte Beckurts'sche *Toluolmetasulfonsäure*. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1292—94. 12. Juli. [28. Juni.] Braunschweig.)

H. Kolbe, *Zerstörende Wirkung der Holzsubstanz auf Salicylsäure*. Vor kurzem (S. 358) theilte Verf. die Beobachtung mit, dass das Holz die Fähigkeit hat, damit in Berührung befindliche wässerige Salicylsäure zu vernichten, und dass infolge dessen Wasser, welches kleine Mengen Salicylsäure gelöst enthält, in hölzernen Fässern nach längerer Zeit ebenso dem Verderben unterliegt, wie das nicht salicylirte Wasser. Das scheint im Widerspruche mit der Erfahrung zu stehen, dass in Fässern lagernder Wein und Bier durch Salicylsäure vor dem Verderben geschützt werden.

Zu diesem scheinbaren Widerspruche hat Vf. selbst Veranlassung dadurch gegeben, dass er in jener ersten Mittheilung zu bemerken vergass, dass die von ihm mit salicylirtem Wasser gefüllten Fässer, um die Verhältnisse denen auf dem Schiffe möglichst anzupassen, unvollkommen verschlossen blieben. So lange dieses Wasser noch Salicylsäure enthält, bleibt es vor dem Verderben geschützt; wenn später die Salicylsäure vom Holze consumirt ist, können die in das unvollkommen geschlossene Fass aus der Luft hinein gelangenden,

Fäulniss erregenden Stoffe ungehindert ihre Wirkung üben: das Wasser bekommt dann üblen Geruch und Geschmack. Anders, wenn dem Verderben unterliegende salicylirte Flüssigkeiten in dicht verschlossenen Fässern liegen. Die Salicylsäure bewirkt während des Liegens Zerstörung der darin vorhandenen, die Zersetzungen einleitenden Stoffe in dem Grade, dass, wenn sie dann von der Holzsubstanz consumirt ist, und wenn neue Pilze von aussen in das dicht schliessende Fass nicht eindringen, der flüssige Inhalt der Fässer keiner Zersetzung mehr unterliegt. (J. pr. Chem. [N. F.] **21.** 112. Mitte Juni.)

Carl Böttinger, Ueber *Phlobaphen*, *Eichenroth und Lohgerberei*. Nach einer historischen Einleitung beschreibt der Vf. die Darstellung des Phlobaphens: Die zur Entfernung von Fett etc. mit Aether behandelte Eichenlohe wird mit Alkohol erschöpft, das Extract eingedampft, der trockene Rückstand mit Aether ausgeknetet, der Aether abgegossen und die letzte Menge derselben verdampft. Die Masse besteht nur zum Theile aus leicht löslicher Gerbsäure, zum anderen Theile aus unlöslichem Phlobaphen. Trotzdem gelingt die Trennung beider durch Wasser nicht vollkommen, da Gerbsäurelösung reichliche Mengen Phlobaphen aufnimmt. Erst nach oft wiederholtem Behandeln mit Wasser bleibt ein Theil des letzteren als unlösliche Masse zurück, enthält aber immer noch Gerbsäure, die nur durch Extrahiren mit heissem Alkohol beseitigt werden kann. — Aus den wässerigen Auszügen des Eichenloheextractes wurde beim Eindampfen viel unreines Phlobaphen abgeschieden; zuletzt erhielt man reine Gerbsäurelösung, die beim Stehen an der Luft zu einem in Wasser klar und vollkommen löslichen Firniss eintrocknete. Die concentrirte Gerbsäurelösung scheidet beim Kochen mit Salzsäure ein braunrothes Pulver, das sogenannte *Eichenroth*, ab, und in der Flüssigkeit bleibt Zucker. Die Untersuchung hat mit voller Bestimmtheit ergeben, dass *Eichenroth mit Phlobaphen identisch ist*, daher gilt alles Folgende, was von letzterem gesagt ist, auch für ersteres.

Eigenschaften und Derivate. Das Phlobaphen bildet ein zu Klumpen zusammengeballtes Pulver von röthlichbrauner Farbe. Es entwickelt, auf Platinblech erhitzt, zunächst geringe Mengen Dampf und verwandelt sich dann in schwer verbrennliche Kohle. Es löst sich nicht in siedendem Wasser, nicht in kaltem Alkohol, Aether und siedendem Benzol, nur spurenweise, wenn bei 100° getrocknet, gar nicht in siedendem absoluten Alkohol, nicht in der wässerigen Lösung anorganischer Säuren, nicht in concentrirter Essigsäure, weder in Soda- noch in Tanninlösung, in geringer Menge in siedendem Phenol, siedendem Kreosot, in etwas reichlicherer, aber immerhin sehr geringfügiger Quantität in der heissen concentrirten Lösung von Glycerin. Wird das Phlobaphen mit Alkohol benetzt, so saugt es denselben auf; wird es mit grösseren Mengen Alkohol gekocht, so quillt es auf und nimmt schwammartige korkähnliche Beschaffenheit an. In gleicher Weise, aber nicht so auffallend, wirkt siedendes Wasser. Das Phlobaphen löst sich in ziemlicher Menge in Eichengerbsäurelösung auf, auch die Lösung des bei der Spaltung der Gerbsäure auftretenden Zuckers darf als Lösungsmittel für Eichenroth angesprochen werden. Das Phlobaphen löst sich in den wässerigen Lösungen der Alkalien auf. Die Flüssigkeit ist rothbraun gefärbt und absorbirt Sauerstoff. Wird sie unter Ersatz des verdampfenden Wassers andauernd gekocht (drei Wochen lang), so erleidet das Phlobaphen eine partielle, jedoch geringfügige Zersetzung, insofern Aether der angesäuerten, vom Unlöslichen abfiltrirten Flüssigkeit Spuren einer krystallinischen Säure entzieht, deren Lösung von Eisenchlorid violet gefärbt wird. Das Phlobaphen wird von Eisenchloridlösung geschwärzt.

Oxydationsmittel, z. B. concentrirte Salpetersäure oder verdünnte Chromsäure, verbrennen das Phlobaphen fast gänzlich zu Kohlensäure und Wasser. Die Einwirkung der Uebermangansäure auf alkalische Lösungen des Phlobaphens ist gleichfalls eine äusserst energische und führt wesentlich zu Kohlensäure und Wasser. Wird Phlobaphen mit Wasser und Zinkstaub (mit oder ohne Zugabe von Schwefelsäure) gekocht, so entwickelt es einen an „Hagebutten" erinnernden Geruch. Wässerige schweflige Säure verändert es nicht. Nicht günstigeren Erfolg hatten Versuche, aus dem Phlobaphen durch Erhitzen mit Zinkstaub einen aromatischen Kohlenwasserstoff abzuscheiden. Fein gepulvertes Phlobaphen oder Eichenroth wurde mit Zinkstaub (Gewichtsverhältniss 1 : 4; 1 : 6) gemischt aus kleinen Retörtchen destillirt. Die Zersetzungsproducte, wesentlich aus Wasser, brennbaren, im Gemische mit Luft detonirenden Gasen bestehend, enthalten nur so kleine Mengen öliger Substanzen beigemischt, dass an deren Untersuchung nicht gedacht werden konnte. Das wässerige Destillat zeigte beim Versetzen mit Eisenchlorid die Reactionen einer verdünnten *Brenzcatechinlösung.*

Das Phlobaphen wird nach Grabowski durch schmelzendes Kali in *Protocatechusäure* und *Phloroglucin* umgewandelt; über die Ausbeute an diesen Stoffen giebt Grabowski nichts an. Vf. hat den Versuch wiederholt und grössere Mengen Phlobaphen und Eichenroth (je 50 g) verarbeitet. Als Producte der Reaction hat er mehrere Gramm Protocatechusäure, etwa 1 g Essigsäure und äusserst kleine Mengen einer phenolartigen Substanz, welche allerdings den Reactionen nach Phloroglucin sein kann, gewonnen.

Die Analyse des Phlobaphens ergab zwar Zahlen, die zwischen den Formeln, $C_{14}H_{10}O_{6}$ und $C_{14}H_{12}O_{7}$ in der Mitte liegen, doch leiten sich die Derivate nur von $C_{14}H_{10}O_{6}$ ab

welche Formel Vf. deshalb auch annimmt. Es wurden dargestellt: *Triacetylphlobaphen*, $C_{14}H_7O_6(C_2H_3O)_3$, und *Tribenzoylphlobaphen*, $C_{14}H_7O_6(C_7H_5O)_3$. Rauchende Salzsäure verwandelt das Phlobaphen beim Kochen unter CO_2-Abspaltung in eine glänzend schwarze Substanz, deren Analysen keine übereinstimmenden Resultate ergaben, doch geht aus denselben hervor, dass dies Product durch Austritt von CO_2 und H_2O entstanden ist. Durch vergleichende Versuche stellte Vf. fest, dass es mit einem aus *Pyrogallol* durch Erhitzen mit Salzsäure entstehenden Körper, wenn nicht identisch, doch sehr nahe übereinstimmend, vielleicht damit homolog ist. Dieser Körper, *Pyrogallolanhydrid*, ist ebenfalls glänzend schwarz und gab Zahlen, welche am besten mit der Formel $(C_{12}H_8O_3)_2 + H_2O = 4C_6H_6O_3 - 5H_2O$ stimmen.

Vielleicht ist er ein Gemenge der beiden Pyrogallolanhydride, $C_{12}H_{16}O_3$ u. $C_{12}H_{18}O_4$. Wie das Tannin als Anhydrid des Carboxylpyrogallols zu betrachten ist, so muss das Phlobaphen als Anhydrid von Methyl- und Carboxylpyrogallol aufgefasst werden, dessen Constitution durch $C_6H_2(OH)_2<^{CO_2}_{O}>(HO)C_6H_2.CH_3$ wieder gegeben wird. Diese Formel enthält drei durch Radicale ersetzbare Wasserstoffatome. Sie erklärt die Eigenschaft des Phlobaphens, unter Verlust von Kohlensäure und Wasser einen Körper zu bilden, welcher als Condensationsproduct des Pyrogallols und Methylpyrogallols die Eigenschaften des Pyrogallolanhydrids besitzen muss. Endlich widerspricht die Formel keineswegs der Bildung der Protocatechusäure, ja selbst nicht der des Phloroglucins beim Schmelzen des Phlobaphens mit Kalihydrat.

Da die Eichengerbsäure in Phlobaphen und Zucker gespalten wird, so lässt sich für sie die Formel

$$[C_{14}H_{10}O_6 + C_6H_{12}O_6] = C_{20}H_{22}O_{12},$$

vermindert um eine gewisse Anzahl von Molekülen Wasser, aufstellen. Der Zucker soll nach Grabowski, $C_{12}H_{18}O_9$ sein. Vf. konnte ihn nicht isoliren: die concentrirte Lösung desselben schmeckt süss, zugleich widerlich bitter, und reducirt Fehling'sche Flüssigkeit energisch. Nach langem Stehen der Lösung fand Vf. im Gefässe Krystalle abgeschieden, die sich als *Quercit* erwiesen. Ob dieses schon ursprünglich in der Rinde enthalten war, oder sich vielleicht im Laufe der Zeit durch intermoleculare Zersetzung aus dem Zucker gebildet hat, bleibt ungewiss.

Lohgerberei. Nimmt man die Knapp'sche Definition von Leder an: „Leder ist Haut, deren Fasern durch Zwischenlagerung eines (unlöslichen) Stoffes am Verkleben behindert werden", so erscheint das Phlobaphen als das eigentlich gerbende Princip bei der Lohgerberei, und die Gerbsäure nur als Vermittler von dessen Einverleibung in die Haut. Vf. führt dies durch Versuche näher aus. Die Beziehungen zwischen dem Zersetzungsproducte des Phlobaphens durch Salzsäure und dem Pyrogallolanhydrid erwecken die Aussicht, Producte der Buchenholztheerfabrication in brauchbare Gerbmittel umwandeln zu können. (Lieb. Ann. **202.** 269—87. 11. Mai. [20. Febr.] Braunschweig.)

Joseph Schreder, Ueber einige *Umwandlungsproducte der Rufigallussäure und das sogen. Oxychinon.* Der Vf. hat in der Absicht, die Constitution des seiner Zeit von Malin entdeckten Oxychinons festzustellen, Rufigallussäure mit schmelzendem Aetzkali behandelt. Die Schmelze verlief bei Anwendung der sechsfachen Menge Kalihydrates viel ruhiger, als dies Malin beobachtete, und ohne Bildung von irgendwie bedeutenden Mengen humöser Materien". Aus dem Aetherauszuge konnten durch fractionirte Krystallisation und Bleifällung mehrere Körper gewonnen werden. Der schwerstlösliche, das Oxychinon Malin's, gab, wenn ganz rein, einen höheren Kohlenstoffgehalt bei der Analyse, als früher gefunden wurde, und eine rein blaue Farbenreaction mit Eisenchlorid. Er ist ein Diphenylderivat, denn bei der Destillation über Zinkstaub erhält man fast quantitativ Diphenyl. Seine Formel ist $C_{24}H_{18}O_{11}$, und er ist demnach als ätherartiges Derivat des Hexaoxydiphenyls anzusprechen, $\begin{matrix}C_{12}H_4(OH)_5\\C_{12}H_4(OH)_5\end{matrix}>O$. Die ausserdem entstehenden Säuren sind Salicylsäure, Oxybenzoësäure, Oxyterephtalsäure und die erst kürzlich von Hein beschriebene γ-Oxyisophtalsäure. Die Bildung eines Diphenylabkömmlings, sowie die von zweibasischen, nicht der Orthoreihe angehörigen Säuren scheint bemerkenswerth, da ähnliche Producte bei der gleichen Reaction aus anderen Oxyanthrachinonen bisher nicht erhalten wurden. Die Mengenverhältnisse betreffend, so wurden aus 800 g Rufigallussäure ca. 250—300 g gemischter Rohkrystallisation erhalten, in der der Aether des Hexaoxydiphenyls, Oxybenzoësäure und γ-Oxyisophtalsäure bei weitem überwiegen, während Salicylsäure und Oxyterephtalsäure nur in untergeordneten Quantitäten auftreten. (Wien. Anz. 1880. 85—86. [22.*] April. Wien, Barth's Labor.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Watson Smith, *Zusammensetzung der Asche des Holzes zweier Eucalyptusarten.* (J. Chem. Soc. **37.** 416—18; C.-Bl. 1880. 411.)

Carl Ferd. Meyer, Ueber das *Zurückgehen der eisen- und thonerdehaltigen Superphosphate*. Berichtigung seiner früheren Mittheilung (S. 299.) (Ztschr. anal. Chem. **19**. 309—311.)

Paul Wagner u. **H. Prinz**, *Forschungen auf dem Gebiete der Weinbergdüngung*. (Landw. V.-Stat. **25**. 227—71. Ende Juni.)

Oscar Kellner, Ueber die *Verdaulichkeit, den Nähr- u. Düngewerth des ausgebrauten Hopfens*. (Landw. V.-Stat. **25**. 273—84. Juli. Hohenheim.)

Th. Weyl und **B. v. Anrep**, Ueber *Kohlenoxydhämoglobin*. Oxydationsmittel wirken auf Sauerstoffhämoglobin nach den Vffn. weit stärker ein, wie auf Kohlenoxydhämoglobin. Als Oxydationsmittel benutzten Verff. verdünnte Lösungen von übermangansaurem Kali (0,025 p. c.), chlorsaurem Kali (5 p. c.) und sehr verdünntes Chlorwasser. Mischt man gleiche Volumina der genannten Lösungen und Blutfarbstofflösung, so wird die Oxyhämoglobinlösung blassgelb, die CO-Hämoglobinlösung bleibt blauroth. Diese Farbendifferenz ist noch nach einigen Tagen deutlich sichtbar. Das oxyhämoglobinhaltige Blut zeigt bei der Oxydation den Streifen des Methämoglobins im Roth, in dem CO-hämoglobinhaltigen tritt derselbe viel schwieriger auf. Die Absorptionsstreifen der beiden Methämoglobine haben dieselbe Lage. Trotzdem sind CO-Methämoglobin und O-Methämoglobin nicht identisch. Das erstere giebt bei der Reduction CO-Hämoglobin, das zweite Oxyhämoglobin. (Arch. f. Anat. u. Physiol.; Med. Centralbl. **18**. 51. 3. Juli.)

H. Pellet, *Verhältniss zwischen Stärke, Phosphorsäure und Mineralsubstanzen in der Kartoffel*, auf Grund folgender, noch nicht veröffentlichter Resultate, von **Joulie** mitgetheilt.

	Nr. 1. Kartoffeln Van-der-Veer, geerndtet zu Chevrières (Oise) 1879					Nr. 2. Rothe mehlige Kartoffeln, geerndtet zu Verrières (Seine-et-Oise) 1877)				
	Kartoffeln kg	Kraut kg	Summe kg	für 100 kg Stärke	Schwefelsäure zur Sättigung d. Basen	Kartoffeln kg	Kraut kg	Summe kg	für 100 kg Stärke	Schwefelsäure zur Sättigung d. Basen
Frische Ernte	14000	3200	17200			27510	29850	57360		
Trockne „	2925,6	1830	4755,6			6058	2049	8107		
Ernte v. 1 Hect.										
Phosphorsäure	13,78	8,06	21,84	1,04	„	39,377	7,868	47,245	1,072	„
Schwefelsäure	7,60	9,26	16,86	0,80	„	11,994	5,757	17,751	0,403	„
Kalk	5,46	69,12	74,58	3,57	5,06	3,877	53,786	57,663	1,308	1,857
Magnesia	1,08	15,06	16,14	0,76	1,52	6,724	12,642	19,366	0,439	0,878
Kali	45,20	7,06	52,26	2,50	2,12	190,948	74,153	265,101	6,015	5,111
Natron	0,00	1,14	1,14	0,05	0,06	9,389	10,204	19,593	0,444	0,577
Eisenoxyd	3,74	7,08	10,82	0,51	—	1,576	7,560	9,136	0,207	—
Kieselsäure	44,50	182,00	226,50	10,86	8,76	76,633	16,164	92,797	2,105	8,423
Asch.+Kiesels.	124,04	342,00	466,04	22,35		345,060	382,000	727,660	16,497	
Asch.—Kiesels.	76,86	116,78	193,64	9,28		263,985	171,970	435,855	9,880	
Stickstoff	47,38	22,64	70,02	3,35		72,938	22,908	95,846	2,174	

	Nr. 1	Nr. 2
Trockensubst. in 100 Th. Kart.	20,89	22,02
Abzuziehen	6,00	6,00
Rest (Stärke)	14,89	16,02
Stärke per Hectar . .	2084,6 kg	4407 kg

Aus dieser Tabelle folgt:

1. dass ein constantes Verhältniss zwischen Phosphorsäure (ganze Pflanze) und Stärke besteht;
2. dass ebenso ein constantes Verhältniss zwischen Stärke und Mineralsubstanz, abzüglich der Kieselsäure, existirt;
3. dass zwischen Alkalien und Kalk, bezogen auf 100 Thle. Stärke, grosse Verschiedenheiten obwalten;
4. dass aber eine Substitution nach Aequivalenten geschieht, indem die zur Sättigung nöthige Schwefelsäuremenge dieselbe bleibt;
5. dass Kieselsäure und Stickstoff in ziemlich weiten Grenzen schwanken. (C. r. **90**. 1361—63. [5*.] Juni.)

H. Pellet und **M. Liebschütz**, *Zusammensetzung der Rübensamen.* Hülse und Kern wurden besonders untersucht.

	Hülse		Kern		Ganzer Samen
	In 100 Thln. Substanz	In 100 Thln. Asche	In 100 Thln. Substanz	In 100 Thln. Asche	in 100 Thln. Subst.
Wasser	14,000	—	11,000	—	11,446
Kieselsäure	4,869	29,530	0,142	2,600	0,845
Phosphors.	0,340	2,063	0,898	16,410	0,815
Schwefels.	0,596	3,614	0,225	4,120	0,280
Chlor	0,283	1,718	0,147	2,695	0,167
Kali	2,690	16,293	1,020	18,617	1,268
Natron	1,267	7,684	0,550	10,047	0,657
Kalk	2,090	12,680	1,180	21,530	1,315
Magnesia	2,344	14,215	0,703	12,838	0,947
Salpeters.	0,063	—	Spur	—	0,009
Ammoniak	0,134	—	0,103	—	0,108
N-halt.Subst.*	9,420	—	8,230	—	8,406
Fett etc.	2,000	—	5,536	—	5,010
Stärke	13,729	—	18,071	—	17,425
Cellulose	26,000	—	20,830	—	21,600
Proteïnstoffe	3,750	—	4,293	—	4,211
Unbestimmt	16,488	—	27,105	—	25,526
Kohlensäure	—	12,590	—	11,750	—
Summe	100,063	100,387	100,033	100,607	100,035
Sauerst. f. Chlor	0,063	0,387	0,033	0,607	0,035
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
Stickstoff ber.	2,234	—	2,100	—	2,101

* Durch siedendes Wasser und Essigsäure coagulirbar.

100 g Körner bestanden aus 14,87 Hülsen und 85,13 Kernen. Man erkennt, dass der Gehalt an Mineralsubstanzen in den Hülsen fast drei Mal so hoch ist, als in den Kornen, während Fett und Stärke in letzteren reichlicher vorkommen. (C. r. **90**. 1363—65. [5.*] Juli.)

C. Fr. W. Krukenberg, Zur *Kenntniss des Hämocyanins und seiner Verbreitung im Thierreiche.* Wegen der grossen Analogie, welche das Hämocyanin nach den Angaben von Frédéricq (**79**. 134) mit dem Hämoglobin aufweist, war es von Interesse zu erfahren, wie sich das Hämocyanin den Gasen gegenüber verhält, mit denen das Hämoglobin lose Verbindungen eingeht, oder durch die es seines Sauerstoffes beraubt wird. Sowohl in dem mit Sauerstoff gesättigten blauen hämocyaninhaltigen Blute, wie in dem durch Reduction farblos gewordenen sind spectroskopisch keine charakteristischen Unterschiede wahrzunehmen; Absorptionsstreifen fehlen durchweg. Beim Schütteln mit Kohlensäure, Kohlenoxyd oder Wasserstoffgas entfärbt sich das blaue Blut, durch Schütteln mit sauerstoffhaltiger Luft lässt sich die blaue Farbe aber sehr rasch wieder hervorbringen. Am schnellsten scheint die Entfärbung durch Kohlensäure zu erfolgen, und abweichend von dem Verhalten des Hämoglobins färbt sich auch das mit Kohlenoxydgas gesättigte und dadurch farblos gewordene Blut beim Schütteln mit atmosphärischer Luft schnell wieder blau. Die Sauerstoffzehrung des hämocyaninhaltigen Blutes ist eine ziemlich bedeutende. Nach wenigen Stunden ruhigen Stehens in einem geschlossenen Gefässe hat sich das mit Sauerstoff gesättigte tiefblaue Blut meist schon entfärbt. Nach dem Schütteln mit Schwefelwasserstoffgas färbt sich das blaue Blut schwach gelblich und verliert zugleich die Eigenschaft, durch Sauerstoffaufnahme wieder blau zu werden. Ebenso wirkt ein geringer Zusatz von Schwefelammonium. Mittels der Teichmann'schen Probe liessen sich aus dem hämocyaninhaltigen Blute keine den Häminkrystallen ähnliche Gebilde darstellen. Sehr merkwürdig ist die Verbreitung des Hämocyanins. Es findet sich einerseits im Blute von Cephalopoden (Sepia [Bert], Octopus [Frédéricq], Eledone), andererseits im Blute einiger organisatorisch davon doch so sehr verschiedener Krebse (Homarus [Frédéricq], Eriphia spinifrons, Squilla mantis). Auch im Blute vieler Süsswasserpulmonaten kommt ein dem Hämocyanin ähnlicher Körper vor. Das Blut vieler Krebse scheint davon aber nichts zu enthalten. Beim gemeinen Flusskrebse z. B., der meist ein röthliches Blut besitzt, gelang dem Vf. der

Hämocyaninnachweis nicht. In dem Blute verschiedener Thiere anderer Classen (Sagartia troglodytes und parasitica, mehrere Medusenarten, Holothuria tubulosa, Botryllus violaceus, Phallusia mentula, Tethys fimbria, Doris tuberculata etc.), welche darauf untersucht wurden und bei denen man gleichfalls sauerstoffbindende Körper im Blute vermuthen könnte, da auch bei ihnen die atmosphärische Luft nicht direct, wie es z. B. durch die Tracheen bei den Insecten geschieht, den Zellen zugeleitet wird, fehlte nicht nur das Hämocyanin, sondern auch jede Substanz, welche die Fähigkeit, Sauerstoff locker zu binden, durch Farbenwechsel zu erkennen giebt. (Med. Centralbl. **18.** 417—18. 5. Juni. [24. Mai.] Triest, k. k. zoologische Station.)

A. Béchamp, Untersuchungen über die *Albuminoide der Krystalllinse*, hinsichtlich der Nichtidentität der löslichen mit dem Hühnereiweiss und dem Albumin des Serums. Der Gegenstand dieser Abhandlung ist durchaus controvers. Seit Berzelius, welcher bekanntlich die lösliche Substanz der Krystalllinse für eine einheitliche Verbindung und identisch mit dem Globulin der Blutkörperchen hielt, haben sich zahlreiche Physiologen und Chemiker mit dem Gegenstande beschäftigt (Vf. giebt im Originale einen kurzen historischen Ueberblick) und verschiedenartige Ansichten geltend gemacht. Als charakteristisch bei den meisten dieser Untersuchungen ist für die Unterscheidung der betreffenden Körper fast nur die Coagulirbarkeit, welche von verschiedenen Bedingungen abhängt, sowie das Aussehen und die Beständigkeit des Coagulums betrachtet worden.

Vf. hat durch seine Untersuchungen festgestellt: 1. dass die Krystalllinse in ihrem löslichen Theile aus zwei verschiedenen eiweissartigen Substanzen besteht, und dass die unlösliche Substanz der Fasern verschieden von dem Fibrin ist; 2. dass unter den Eiweisskörpern keine substantielle Einheit, sondern eine specifische Vielheit besteht. — Er hat bei seinen Untersuchungen auf die Coagulirbarkeit als Unterscheidungsmerkmal ein sehr untergeordnetes, dagegen ein Hauptgewicht auf die chemische Zusammensetzung und auf das Rotationsvermögen gelegt, und eine isolirte Substanz nur dann als rein betrachtet, wenn sie ein völlig constantes Rotationsvermögen zeigte. Die Details der Untersuchung sind in einer der Acad. des sc. übergebenen Denkschrift enthalten. Die Hauptresultate sind folgende.

Der lösliche Theil enthält:

1. *Phakozymase*, bleibt löslich in Wasser, nachdem sie in Alkohol gefällt war: die Lösung beginnt bei einem gewissen Concentrationsgrade bei 55° an zu coaguliren; sie löst Stärke und kann dieselbe in Dextrin, ja selbst in Zucker umwandeln. Rotationsvermögen [α]j = —41°. Die Lösung in starker Salzsäure färbt sich, nachdem sie einige Secunden gekocht hat, violet.

2. *Krystalbumin*, unlöslich in Wasser, nachdem es durch Alkohol gefällt war, aber diese Unlöslichkeit tritt nicht augenblicklich ein: unmittelbar nach der Fällung löst es sich auf Wasserzusatz wieder. Rotationsvermögen in essigsaurer Lösung [α]j = —80,3°, in ammoniakalischer Lösung [α]j = —76,6°, färbt sich nach dem Kochen mit concentrirter Salzsäure violet.

Beide Substanzen werden durch Bleiessig gefällt; der Niederschlag wird nicht wie das Hühner- und Serumeiweiss durch Kohlensäure zersetzt.

Das Rotationsvermögen der Fasern der Krystalllinse in essigsaurer Lösung beträgt [α]j = —76,3°; allein das ist das Rotationsvermögen eines Gemenges. Wenn man die Fasern in sehr verdünnter Salzsäure löst, so giebt die filtrirte Lösung mit Ammoniak einen weissen Niederschlag, welcher in essigsaurer Lösung das Rotationsvermögen [α]j = 80,2° zeigt, also dasselbe wie das Krystalbumin. Vf. schlägt dafür den Namen *Krystalfibrinin* vor. Dasselbe färbt sich nach dem Kochen mit rauchender Salzsäure schwer und schwach violet.

Folgende Zusammenstellung zeigt die Verschiedenartigkeit der Substanzen der Krystalllinse von den Eiweisskörpern des Eies, der Milch und des Blutes, sowie die Verschiedenartigkeit der letzteren unter sich.

Hühnereiweiss	[α]j = — 40,0°	Lactalbumin	[α]j = —64,5°
Erstes Albumin dess. . .	[α]j = — 33,1°	Krystalllinse	[α]j = —47,1°
Zweites „ „ . .	[α]j = — 53,6°	Krystalbumin	[α]j = —80,3°
Serumalbumin	[α]j = — 62,0°	Phakozymase	[α]j = — 41,0°
Caseïn	[α]j = +110,0°	Krystalfibrinin	[α]j = —80,2°

(C. r. **90.** 1255—58. [31.*] Mai.)

Ueber moleculare Erscheinungen am Zinn und Zink,

von

C. RAMMELSBERG.

BERZELIUS hat in seiner bekannten Abhandlung über die Allotropie einfacher Körper (Pogg. Ann. **61.** 1. 1844) auch des Zinns gedacht, ohne verschiedene Zustände dieses Metalles bezeichnen zu können, wiewohl er ja gerade in der Zinnsäure das erste Beispiel von Isomerie nachgewiesen hat.

Die Krystallform des gewöhnlichen, durch Schmelzen und Erstarren erhaltenen Zinns kennt man noch nicht, denn die Angaben von BROOKE und PAJOT, welche achtseitige und rhombische Prismen beobachtet haben wollen, sind allzu unsicher.

Bekanntlich scheidet sich das Zinn in krystallisirter Form aus einer Lösung des Chlorürs aus, wenn dieselbe reducirt wird. FRANKENHEIM beschrieb (a. a. O. **40.** 456. 1837) solche Zinndendriten, die sich unter 90°45′ und einigen anderen Winkeln kreuzen u. an den Enden oft zu schönen Quadraten ausgebildet sind. Danach hält er es für unzweifelhaft, dass das Zinn gleich Gold, Silber, Kupfer, Blei etc. regulär krystallisire. Aber erst W. H. MILLER hat die Form des aus Zinnchlorür durch einen galvanischen Strom reducirten Zinns genauer bestimmt (Phil. Mag. **3.** 62. 263; Pogg. Ann. **58.** 660). Danach ist es viergliederig, und zwar herrschen das erste und zweite quadratische Prisma vor, während die Endigung durch zwei Octaëder gleicher Ordnung gebildet wird, deren Endkanten durch die Flächen der entsprechenden Octaëder zweiter Ordnung abgestumpft sind. Dabei entstehen je zwei derselben in dem Verhältnisse, dass ihre Hauptaxen sich = 1:3 verhalten. Zwillinge sind sehr häufig. MILLER liess es unentschieden, ob die von FRANKENHEIM beobachteten Formen den seinen gleich oder regulär seien.

Aber auch die von BROOKE beschriebenen achtseitigen Prismen, die er selbst untersuchte, und welche angeblich von geschmolzenem Zinn stammten, sind nach MILLER wahrscheinlich dieselben, wie die der galvanischen Fällung. Und doch hat er selbst eine sehr wesentliche Verschiedenheit im V. G. gefunden, denn das galvanisch gefällte ist nach ihm = 7,178, das durch Schmelzen und Erstarren daraus erhaltene = 7,293.

Im Jahre 1869 beschrieb J. FRITZSCHE in Petersburg eine eigenthümliche und merkwürdige Veränderung, welche Blöcke von Bankazinn in der strengen Kälte des russischen Winters erlitten hatten. Sie waren aufgebläht, blasig, und das Metall theils in eine stängelige Masse verwandelt, theils zu Pulver zerfallen. Dabei war die Farbe des Zinns eine graue geworden (Ber. Chem. Ges. **2.** 112 und 540). In einer am 10. März 1870 in der Petersburger Academie gelesenen Abhandlung „über einen eigenthümlichen Molecularzustand des Zinns“ (Mém. de l'Acad. d. St. Pétersb. [8.] **15.**) fasst FRITZSCHE seine Beobachtungen zusammen und sagt, er habe Zinn während eines Winters der bis —14° reichenden Kälte ohne Veränderung ausgesetzt; allein dieselbe sei ihm dann bei einer Temperatur unter —39° gelungen. Zugleich fand er aber, dass manches Bankazinn diese Veränderung schon bei —14° erfährt. Als das zerfallene graue Zinn in heisses Wasser gebracht wurde, nahm es eine hellere Farbe an, und sein Volumen verminderte sich; durch starke Kälte kehrte es in den früheren Zustand zurück. Wurde es geschmolzen, so hatte die Kälte denselben Effect wie früher. Auch von anderer Seite ist das zerfallene graue Zinn beobachtet worden, so von OUDEMANS (Institut 1872. 142) u. in den Spandauer Artilleriewerkstätten (Wied. Ann. **2.** 304).

Infolge der Mittheilung einer Probe des zerfallenen Zinns durch Fritzsche gab Vf. eine kurze Notiz über das Volumgew. des Zinns (Ber. Chem. Ges. **3.** 724). Er hatte gefunden: das graue Zinn = 7,195, das galvanisch gefällte = 7,166, das zuvor geschmolzene = 7,310. Er hielt danach die beiden ersten für gleich und schloss auf eine Dimorphie des Zinns.

In letzter Zeit beschrieb A. Schertel Zinn, welches in Form von Ringen in einem vermauerten Raume des Freiberger Domes 3—400 Jahre gelegen hatte, röthlichgrau, im Bruche stängelig und sehr brüchig geworden war. Er fand das Volumgew. weit niedriger, nämlich 5,781 bis 5,809. Aber auch eine Probe des von Fritzsche stammenden Zinns war nur wenig schwerer, nämlich 5,93 bis 6,02. Beide Arten nahmen in heissem Wasser eine helle Farbe an, ihre Dichte nahm zu und wurde die des gewöhnlichen Zinns, d. h. nahe 7,30. Hiernach vermuthet Schertel, dass das von dem Vf. geprüfte graue Zinn (7,195) schon theilweise zurückverwandelt gewesen sei.

Diese Vermuthung ist vollkommen begründet, weil Vf., den Einfluss des heissen Wassers nicht beobachtend, das Zinn zur Entfernung eingeschlossener Luft vor der Wägung mit Wasser erhitzt hatte. Da Schertel dem Verf. eine Probe seines Zinns mittheilt, so hat dieser die Untersuchung der Zinnmodificationen jetzt in grösserer Ausdehnung wiederholt.

A. *Zinn* von Fritzsche. — Verschiedene Wägungen des noch vorhandenen Restes gaben 6,8 bis 7,2, wobei Vf. bemerkt, dass diese und alle folgenden Bestimmungen mittels Pyknometern bei einer Temperatur von 16° gemacht sind. Es wurde in einer Kältemischung 24 Stunden erhalten, wobei das Minimum —24° war. Sein Volumgew. war nun 5,826 und 5,868, also im Mittel 5,847; es hatte mithin wieder den früheren Zustand angenommen. Wenn bei einem anderen Versuche und einer ähnlichen Kältemischung das Zinn noch dunkler erschien, und sogar nur 5,604 wog, so möchte Verf. dies einer Bildung von Zinnoxydul zuschreiben, insofern solches Zinn beim Schmelzen in Wasserstoff Wasser und einen Gewichtsverlust, entsprechend 2,9 p. c. Zinnoxydul, ergab. Das so durch Abkühlen auf 5,8 gebrachte Zinn wurde im Luftbade auf 100°, später auf 200° erwärmt. Es wog nun 6,80 und 6,834, während das nicht abgekühlte, früher 6,8 bis 7,2 gefundene, den Werth 6,827 gab.

Hieraus sieht man, dass die Dichte des Fritzsche'schen Zinns von Schertel und von dem Vf. nahe übereinstimmend gefunden ist. Nicht aber das Verhalten in der Wärme, insofern der Erstere angiebt, es habe schon in Aetherdampf (35°) nach anderthalb Stunden fast die Dichte des gewöhnlichen Zinns, nämlich 7,23, erlangt.

B. *Blockzinn* in den Artilleriewerkstätten in Spandau in ähnlicher Art wie das von Fritzsche beobachtete, umgeändert. Nach einer Mittheilung von Petri, dem Vf. das Material verdankt, lag dieses Zinn vor seiner Veränderung jahrelang im Magazin, und Kälte kann nicht die Ursache jener sein, da die Winter milde waren. Die Farbe ist grau, die äussere Beschaffenheit ist überhaupt dieselbe wie bei A. Die Bestimmung des Volumgew. erfordert die Anwendung der Luftpumpe, wobei eine reichliche Entwickelung von Luft aus dem groben Pulver stattfindet. Auf diese Art wurde 6,264 u. 5,957 erhalten, wovon die letzte Zahl als sicherer gelten darf. Dieses Zinn wurde eine halbe Stunde in einer Temperatur von 165° erhalten; sein Volumgewicht war nun auf 6,683 gestiegen. Als es dann eine Stunde lang auf 190° erwärmt worden war, ergab sich das Volumgew. = 7,23, d. h. genau so, wie es Schertel bei dem vorigen, freilich schon in weit niederer Temperatur, gefunden hat.

C. *Freiberger Zinn.* — Des Vf's. Wägungen gaben 5,770—5,809—5,821, im Mittel 5,80, während Schertel 5,78—5,81 gefunden hat. Auch dieses Zinn wurde nach längerem Erwärmen auf 200° gewogen. Es war weit heller geworden; sein Volumgew. fand sich 6,874—6,886—6,968, im Mittel = 6,91. Als dann das so behandelte Metall einige Zeit in der Kältemischung gelegen hatte, war es bezüglich seiner Dichte unverändert geblieben. Während Vf. bei diesem Zinn bis zu 200° nur den Werth 7 erhalten konnte, beobachtete Sch. am gleichen Materiale schon bei 59° in Acetondampf die Dichte des gewöhnlichen Zinns, nämlich 7,279.

D. *Galvanisch gefälltes krystallisirtes Zinn.* — Zehn Wägungen gaben: 6,839, 6,850, 6,930, 6,947, 6,973, 6,984, 6,988, 6,998, 7,090, 7,090, oder im Mittel 6,969. Vf. hat früher 7,166 gefunden, Miller giebt 7,178, Trechmann 7,136 an.

Dieses Zinn wird weder durch Erwärmen auf 200° noch durch Abkühlung in seiner Dichte und seinem Ansehen verändert. Im ersten Falle wurden Werthe von 6,83 bis 6,91 erhalten.

E. *Gewöhnliches Zinn.* — Die Bestimmungen sind an dem vorigen nach seinem Einschmelzen gemacht: 7,243, 7,260, 7,306, 7,309, im Mittel 7,2795, während gefunden ist 7,293 Miller, 7,291 Brisson, Kupffer, 7,290 Karsten. Fritzsche beobachtete an englischem Stangenzinn in der Kälte keine Veränderung, und dasselbe kann Vf. vom Stanniol sagen.

Ausser der Dichte müssen auch andere Eigenschaften bei den Zinnmodificationen verschieden sein. Bezüglich des Schmelzpunktes wird es schwer sein, zu einem Resultate zu gelangen, weil, wie Vf. fand, das galvanisch gefällte sich mit einer dünnen oxydirten Schicht bedeckt, welche die Beobachtung unmöglich macht.

Anscheinend besser lässt sich die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure vergleichen. Gewöhnliches Zinn in sehr feinen Körnern und galvanisch gefälltes wurden unter sonst gleichen Bedingungen mit der Säure behandelt, wobei sich fand, dass in gleichen Zeiten von jenem 4 p. c., von diesem 47 p. c. aufgelöst waren. Allerdings kommt dabei die nicht gleiche Oberflächengrösse beider in Betracht.

Nach dem Angeführten müssen drei Modificationen des Zinns unterschieden werden:

1. Graues = 5,8, 2. viergliederig krystall. = 7,0, 3. zuvor geschmolz. = 7,3.

Die erste geht beim Erwärmen unterhalb des Schmelzpunktes in die zweite und unter Umständen in die dritte über. Die zweite wird weder durch Wärme noch durch Kälte verändert. Aber auch die dritte Modification verhält sich verschieden. Denn nicht jedes Zinn wird durch Kälte verändert, und Schertel fand neben den grauen Ringen auch 5 unveränderte.

Die Ursache des Zerfallens und Grauwerdens kann auch nicht, wie schon bei B. bemerkt, ausschliesslich in hohen Kältegraden gesucht werden; denn was auch der Grund bei dem Freiberger Zinn gewesen sein mag, grosse Kälte war es gewiss nicht. Schon vor 30 Jahren machte O. Erdmann auf eine ganz ähnliche Veränderung alter Orgelpfeifen aufmerksam (Journ. prakt. Chem. **52.** 428), welche 4 p. c. Blei enthielten, und äusserte die Vermuthung, dass die vielfachen Schwingungen, denen das Metall im Laufe der Zeit unterworfen, die Ursache sein könnte, indem er dabei an analoge Aenderungen in der Structur des Schmiedeeisens erinnerte.

Vf. fand das Volumgew. einer solchen Legirung = 7,355 und, nachdem sie in einer Kältemischung gelegen, 7,388, also unverändert.

Vor kurzem beschrieb Trechmann Krystalle von den Cornwaller Zinnhütten (The Min. Mag. Dec. 1879. 186), welche ein Volumgew. = 6,5 haben und zweigliederig sind. Er hält sie für eine neue Form des Zinns und behauptet, sie beständen aus fast reinem Zinn. Allein ihr Verhalten in der Hitze und vor dem Löthrohre sprechen dagegen und lassen der Vermuthung Raum, dass sie eine Wolframlegirung seien.

Zink. Das Zink ist weder spröde, wie Antimon und Wismuth, noch geschmeidig, wie Zinn und Blei, und der Grund ist wohl seine in der Regel deutlich entwickelte blätterige Krystallstructur. Aber es ist besonders dadurch merkwürdig, dass es bei Temperaturen zwischen 100° und 150° viel geschmeidiger ist, weshalb beim Walzen von Zinkblech solche höhere Temperatur zur Anwendung kommt. Abgesehen hiervon ist aber die Art des Schmelzens und der Abkühlung von merklichem Einflusse auf die Geschmeidigkeit und andere Eigenschaften des Zinks. Mentzel beobachtete, dass Zink, in starker Hitze geschmolzen, immer spröde ist, dass aber, wenn man dem flüssigen vor dem Ausgiessen festes hinzufügt, die Temperatur also auf 400—430° erniedrigt, das Metall dehnbar und weicher ist. Dieser Gegenstand ist schon vor längerer Zeit von Bolley einer Prüfung unterzogen worden (Ann. Chem. Pharm. **95.** 294). Er schmolz Zink bei verschiedenen Hitzegraden und liess es in verschiedener Art erstarren. A. Nahe dem Schmelzpunkte ausgegossen; a. langsam, b. rasch abgekühlt. B. Nahe der Glühhitze ausgegossen; a. langsam, b. rasch abgekühlt. Zunächst bestimmte er das Volumgewicht:

	A.				B.		
	Minim.	Maxim.	Mittel		Minim.	Maxim.	Mittel
a.	7,061	7,191	7,145	a.	7,030	7,171	7,120
b.	7,151	7,201	7,172	b.	7,030	7,179	7,109

Bolley glaubte, dass die Werthe von A. wirklich grösser seien, als die von B., d. h. dass das bei gelinder Hitze geschmolzene Metall ein grösseres Volumgew. habe. Indessen glaubt Vf. nicht, dass dieser Schluss aus Bolley's Versuchen zu ziehen ist, denn die Differenz der Minima ist 0,125, die der Maxima 0,030 und die der Mittel 0,069, also sehr gering, und die Abweichungen treffen überhaupt erst die zweite Decimale, deren Sicherheit wohl nicht zu verbürgen ist.

Sodann untersuchte Bolley die Geschmeidigkeit des Zinks und fand, dass A. (das in schwacher Hitze geschmolzene) sich ziemlich gut walzen liess, während B. (das glühend ausgegossene) nach allen Richtungen zerriss.

Nach de la Rive löst sich eisenhaltiges Zink in Säuren leichter auf als reines. Bolley fand, dass auch reines Zink je nach den Umständen sich in dieser Hinsicht verschieden verhält. Er behandelte gleiche Mengen unter gleichen Umständen mit verdünnter Schwefelsäure und fand, dass von 100 Thln. aufgelöst wurden: von A. a. 42,5; von A. b. 13; von B. b. 85,5.

Nach Bolley ist also das Zink A. dasjenige, welches körnigen Bruch, grössere Dehnbarkeit und geringere Löslichkeit (nach ihm wahrscheinlich auch ein grösseres Volumgew.) besitzt.

Schon vor Jahren hat Vf. Bolley's Versuche in dem Laboratorium der Gewerbeacademie wiederholen lassen und die Resultate ganz kurz mitgetheilt (Lehrb. d. chem. Metallurgie. 2. Aufl. S. 202. 1865). Die damals erhaltenen Zahlen für die Volumgewichte

A. a. = 7,128, b. = 7,147; B. a. = 7,101, b. = 7,037.

welche sich in den Grenzen der von Bolley gefundenen bewegen, berechtigten nicht, constante Verschiedenheiten anzunehmen.

Bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure betrug die aufgelöste Menge A. a. 74,1, b. 0,9; B. a. 69,1, b. 9,5. Hieraus musste Vf. schliessen, dass nicht die Temperatur beim Schmelzen und Ausgiessen, wie Bolley meint, sondern die Art der Erkaltung die Verschiedenheit bedinge. Rasch abgekühltes Zink löst sich langsamer auf. Diese Versuche sind später mit weit grösseren Mengen (zu jedem Versuche mindestens 10 k Zink) wiederholt worden. Das Metall war käufliches schlesisches Zink, welches nur sehr geringe Mengen Blei und Eisen enthält.

Auch jetzt wurde wie früher das Metall entweder nur wenig über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt (A.) oder zu lebhafter Rothgluth gebracht (B.) und dann im einen wie im anderen Falle entweder sehr langsam (a.) oder sehr schnell (b) abgekühlt. Was zunächst das Volumgewicht dieser vier Proben betrifft, so ergab sich:

	A.				B.		
	Minim.	Maxim.	Mittel		Minim.	Maxim.	Mittel
a. =	7,130	7,194	7,159	a. =	7,127	7,170	7,155
b. =	7,111	7,158	7,133	b. =	7,070	7,150	7,119

Man sieht, dass auch hier die Differenzen der Mittel erst in der zweiten Decimale sich zeigen, wie bei des Vf's. früheren und bei Bolley's Versuchen. Man darf also wohl sagen: die Dichte des erstarrten Zinks ist weder von der Art des Schmelzens noch des Abkühlens abhängig.

Dabei mag erwähnt sein, dass die früheren Werthe: 6,915 (Karsten) oder 6,86 (Brisson) wohl deshalb zu klein sind, weil man die Hohlräume des erstarrten Metalles unbeachtet liess, denn auch Matthiessen hat die Dichte des Zinks bei 14—15,5^0 = 7,14—7,15 gefunden, und Vf. selbst hat früher 6,8—6,9 erhalten, wenn grössere Fragmente angewendet und sie nicht durch Auskochen mit Wasser von Luft befreit waren. Bei diesen letzten Versuchen wurde ferner das Verhalten der vier Proben beim Walzen untersucht; die a. (langsam abgekühlt) gaben bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich gute Resultate, während die b. im hohen Grade spröde u. rissige Bleche lieferten, genau so wie Vf. früher gefunden hatte.

Rasch abgekühltes und erstarrtes Zink ist also weit spröder als langsam gekühltes, während Bolley dieselbe Verschiedenheit aus der Temperatur des flüssigen Zinks herleitet.

Endlich wurden die vier Proben unter ganz gleichen Umständen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt. Dabei lösten sich von 100 Thln. A. a. 14,8, b. 2,9; B. a. 14,0, b. 8,6 auf. Wiederum zeigt sich in Uebereinstimmung mit den früheren Versuchen, aber entgegen den Angaben Bolley's, dass das rasch erstarrte Zink sich in Säuren weit schwerer löst.

Nach dem Gesagten, handelt es sich hier nicht um moleculare Modificationen. Wir finden nur, dass der schnelle Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand die Sprödigkeit des Metalles erhöht und demselben eine gewisse Passivität ertheilt. (Berl. Monatsber. 1880. S. 225—33. [26.*] Februar. Berlin.)

Kleine Mittheilungen.

Prüfung des Blanc fixe. Man bereitet sich eine Leimlösung aus 20 g Leim in 1 l Wasser, macht einen kleinen Theil des fraglichen Blanc fixe mit diesem Leimwasser zu einer der Oelfarbe ähnlichen Consistenz an und bestreicht damit Papierstreifen. Nach dem Trocknen muss dasselbe, wenn es gut sein soll, fest auf dem Papiere haften und darf sich durch mässiges Knittern nicht abreiben lassen. Widersteht es dieser Probe nicht, so ist es vom Fabrikanten nicht mit der gehörigen Vorsicht bereitet und man findet bald, dass es entweder sauer oder grobkörnig ausgeschieden, oder dass es beides zugleich ist, wozu häufig noch kommt, dass ein solches Präparat ein schmutziges, höchst unansehnliches Aeusseres hat. Ein gutes Permanentweiss bildet bei der Leimprobe mit Leichtigkeit eine schöne weisse, gleichförmige Decke, die verhältnissmässig fest auf dem Papiere haftet. (Pol. Notizbl. **35.** 139—40. Mai.)

Ueber die Zusammensetzung des Weldonschlammes. Ueber diesen Gegenstand ist in der Newcastle-upon-Tyre Chemic. Soc. eine Discussion geführt worden, an welcher sich John Glover, Pattinson, Laidler, Glendinning, Affleck und Stuart betheiligten. G. Lunge theilt seine Ansichten brieflich mit. (Chem. News **41.** 179—181. 16. April.)

Patente: Will. Garton, Southampton. *Neuerungen in der Stärkefabrication* mit Wiedergewinnung des Ammoniaks. Digestion des Mehles mit Ammoniakwasser, Sättigen der Flüssigkeit mit Säuren etc. Vergl. E. P. S. 400. (D. Pat. 9096 vom 2. Septbr. 1879.) — Wilh. Goebel, Hannover. *Gasfeuerung für Retortenöfen.* CO_2 wird erst in einem Schachtofen erzeugt und dann in einem mit Coaks gefüllten Cylinder reducirt. (D. P. 9367 vom 11. Febr. 1879.) — R. Gottheil, Berlin. *Darstellung von Eupittonsäure aus Holztheer.* Erwärmen des schweren Holztheeröles mit 25 p. c. Alkali, Abscheiden der indifferenten Oele, Versetzen der kalischen Lösung mit Kochsalz etc. (D. P. 9328 v. 12. Oct. 1879.) — Fr. Graessler, Canstatt. *Darstellung der Amidoazobenzolsulfosäuren* mittels Vitriolöl und Schwefelsäureanhydrid, sowie Schwefelsäurechlorhydrür. (D. Pat. 9384 vom 28. Sept. 1879; Zus. z. D. Pat. 4186 vom 12. Mai 1878.) — J. S. Grawitz, Paris. *Darstellung von Anilinschwarz.* Erwärmte Mischung von 800 Wasser, 150 Stärke, 50 Gummi, 50 KCl. Zusatz von 100 Anilin, 100 HCl (1 : 16 Vol.) und 100 Wasser, zuletzt frisch gefälltes Eisenoxyd aus 200 Fe_2Cl_6 v. 1,175 spec. Gew. (E. P. 2958 v. 21. Juli 1879.) — Herm. Günther, Berlin. *Schwarze Buchdruckfarbe*, auch als *Aetzgrund* brauchbar. 40 Pech oder Asphalt, 48 Terpentinöl, 8 Anilinviolet, 24 Rückstand von der Harzöldestillation. (D. Pat. 9566 v. 28. Oct. 1879.) — Cecil N. Hake, Douglashall-Westeregeln. *Behandlung von Carnallitsalzen zur Darstellung von Kaliumsulfat.* Lösung in wenig Wasser, Mischen mit Gyps und Kieserit. (D. P. 9108 v. 13. Oct. 1878.) — W. E. A. Hartmann, Swansea. *Fabrication von Schwefelsäure.* Concentriren der Pfannensäure in eisernen Gefässen. (E. P. 2839 v. 11. Juli 1879.)

Inhalt: Allihn, F., Verzuckerungsprocess 500. — Andreasch, R., Synthese des Sulfhydantoïns 500; Carbamidsulfonessigs. 500. — Béchamp, A., Albuminoide der Krystalllinse 506. — Berthelot, Verbrennungswärme der wichtigsten Kohlenwasserstoffe 497. — Böttinger, C., Phlobaphen 502. — Calm, A., und C. Heumann, Substitutionsderivate des Azobenzols 501. — Crafts, J. M., Dampfdichte des Jods 497. — Garton, W., Neuerung in der Stärkefabrication 512. — Gautier, A., Methylcyanid 500. — Goebel, W., Gasfeuerung für Retortenöfen 512. — Gottheil, R., Darst. von Eupittons. aus Holztheer 512. — Graessler, Fr., Darst. der Amidoazobenzolsulfos. 512. — Grawitz, J. S., Darst. von Anilinschwarz 512. — Günther, H., Schwarze Buchdruckfarbe als Aetzgrund 512. — Hake, Cecil N., Behandl. von Carnallitsalzen zur Darst. von Kaliumsulfat 512. — Hartmann, W. E. A., Fabrication v. Schwefels. 512. — Jackson, C. L., u. A. W. Field, Einwirk. v. Brom a. Toluol 501. — Jackson, C. L., u. J. Fl. White, p-Chlorbenzylverbb. 501; o-Brombenzylverbb. 501. — Joulie, Zusammens. d. Kartoffeln 504. — Kellner, O., Ausgebrauter Hopfen 504. — Kolbe, H., Wirk. d. Holzsubst. a. Salicyls. 501. — Krukenberg, C. Fr. W., Hämocyanin 505. — Levallois, A., Soja hispida 500. — Louguinine, W., Verbrennungswärme einiger isomeren Alkohole der fetten Reihe und des Oenanthols 497. — Meissl, E., Lactose 500. — Merz, V., und W. Weith, Einführung von Phenolresten 500. — Meyer, C. F., Superphosphate 504. — Otto, R., Quecksilber- und Bleiäthylmercaptid 500; Toluolmetasulfons. 501. — Pellet, H., Verhältniss zwischen Stärke, Phosphors. und Mineralsubstanzen der Kartoffel 504. — H. Pellet und M. Liebschütz, Zusammensetzung der Rübensamen 505. — Prüfung des Blanc fixe 512. — Rammelsberg, C., Moleculare Erscheinungen am Zinn und Zink 507. — Reiche, H. v., Azodisulfobenzols. 501. — Schreder, Jos., Rufigalluss. 503. — Smith, W., Asche des Holzes zweier Eucalyptusarten 503. — Thomsen, Jul., Thermische Bildung der Oxyde des Stickstoffes 499. — Wagner, P., und H. Prinz, Weinbergdüngung 504. — Weyl, Th., und B. v. Anrep, Kohlenoxydhämoglobin 504. — Wiebe, H. F., Specifische Wärme und die Ausdehnung der starren Elemente 497. — Zusammensetzung des Weldonschlammes 512.

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

No. 33. **Chemisches Central-Blatt.** 18. August 1880.

SEP 4 1880

Erscheint wochentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot, Ueber die *Bildungswärme der Oxyde des Stickstoffes und des Schwefels.* Die Rectification der Bildungswärme des Ammoniaks (S. 17) machte auch eine Revision der *Bildungswärme der Oxyde des Stickstoffes* nöthig, welche nach einer Methode ausgeführt wurde, bei der man die Bildungswärme des Ammoniaks nicht brauchte (S. 321). Auch Thomsen revidirte seine früheren Daten von Neuem (S. 321. 387), und ging dabei von der Zersetzungswärme des Ammoniumnitrites aus. Diese Methode aber schliesst noch grössere Fehlerquellen ein als die frühere, einmal wegen der Schwierigkeiten der praktischen Ausführung (veranlasst durch Einführung einer fremden Wärmequelle), und dann, weil sie die Bildungswärme der Oxyde des Stickstoffes abhängig macht von der des Wassers und des Ammoniakgases, von der Lösungswärme des Ammoniaks und noch von acht oder zehn anderen experimentellen Daten. Die von Th. in den obigen Abhandlungen veröffentlichten Zahlen stimmen indess im Ganzen mit denen des Vf's. gut überein; doch macht dieser in einer Note darauf aufmerksam, dass diese anscheinende Uebereinstimmung mit der seinigen in vielen Fällen eine zufällige sein dürfte. Näheres s. im Originale.

Die *Bildungswärme der Oxyde des Schwefels* ist noch nicht mit absoluter Genauigkeit festgestellt, obwohl die Differenzen weniger gross sind, als bei den Oxyden des Stickstoffes. Sie hängt von der Bildungswärme der schwefligen Säure ab. Hierfür sind bis jetzt folgende Zahlen aufgestellt: $S + O_2 = SO_2$ (32 g) entw. 41,6 (Dulong), 41,1 (Hess), 35,6 (Favre und Silbermann), 36,9 (Andrews), 34,55 (Berthelot), 35,54 (Thomsen). Diese Abweichungen überschreiten ohne Zweifel die Fehlergrenzen, und der Grund hiervon scheint dem Vf. in der gleichzeitigen Entstehung verschiedener Oxydationsstufen und in der Gegenwart von Wasserdampf zu liegen. Die Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure giebt folgende Wärmetönungen:

$SO_2 + O = SO_3$ Gas (noch nicht veröffentl. Versuche)	+11,3
$SO_2 + O = SO_3$ fest	+17,2
$SO_2 + O + HO = SO_4H$ flüssig	+27,5
$SO_2 + O + HO + Aq. = SO_4H$ verdünnt	+36,0.

In der That ist eine gleichzeitige Bildung von Schwefelsäureanhydrid bei der Verbrennung von Schwefel wohl bekannt, und zwar ist diese keineswegs unbedeutend. Verbrennt man Schwefel in trocknem Sauerstoffe oder auch in trockner Luft, so sieht man stets lange Streifen eines weissen Rauches (SO_3) auftreten, welcher sich schliesslich zum Theil absetzt, zum anderen Theile aber die Atmosphäre des Ballons auf längere Zeit trübe macht; ausserdem aber enthält der Ballon auch noch gasförmiges Anhydrid, dessen Spannung gar nicht unbeträchtlich ist. Verf. fand bei 18° 177 mm, also fast $^1/_4$ Atmosphäre; Schultz-Sellack giebt bei 20° 200 mm an, was damit übereinstimmt. Es wird deshalb nöthig sein, nicht nur die bei der Verbrennung gebildete und condensirte SO_3 (wie es Thomsen versucht hat), sondern auch die gasförmige zu bestimmen, woran man bis jetzt, wie es scheint, noch nicht gedacht hat. Bei einigen Bestimmungen fand Vf. die Menge des gasförmigen Anhydrids sechs Mal so gross, als die des festen. Diese Bestimmung ist aber nicht ohne Schwierigkeit. Einerseits werden die dicken Nebel von SO_3 keineswegs sofort absorbirt;

Vf. hat es dadurch erreicht, dass er sie in einem grossen Ballon, der eine Schicht Wasser enthielt, längere Zeit stehen liess. Andererseits ist die Trennung des SO_2-Gases von dem O nur dann scharf, wenn sie augenblicklich und in Gegenwart einer Flüssigkeit erfolgt, die dabei stets alkalisch bleibt: wird sie sauer, oder enthält sie gar Disulfit, so absorbirt sie rasch Sauerstoff. Durch Anwendung concentrirter Kalilauge und gewisse Einrichtungen des Apparates ist es gelungen, auch diese Schwierigkeit zu überwinden. Bei einer Versuchsreihe bestimmte Verf. das Gesammtgewicht der vom Kali absorbirten Säuren, ferner die Menge des im Rauche enthaltenen und des in der Verbrennungskammer condensirten Anhydrids und erhielt so durch Vergleichung mit dem verbrannten Schwefel die Gesammtmenge des fixirten Sauerstoffes, woraus sich die relative Menge der beiden Säuren berechnen lässt. Dieser Weg ist aber verwickelt und mühevoll. Bei einer anderen Versuchsreihe wurde die gebildete Schwefelsäure direct, oder vielmehr eine Menge, welche ihr proportional ist, bestimmt durch Anwendung folgenden Kunstgriffes. Es wurden 500 ccm einer Zehntel-Normaljodlösung (in Jodkalium) in verschiedene Waschflaschen vertheilt und die Verbrennungsproducte einer dem Jod genau äquivalenten Menge Schwefel hindurchgeleitet: die Menge Jod, welche übrig bleibt, musste dann dem Gewichte der gebildeten SO_3 genau proportional sein; letztere wird also direct durch das frei gebliebene Jod gemessen. Bei einem Versuche fand man von 0,800 g Schwefel 0,019 g zu SO_3 verbrannt. Die Menge der Schwefelsäure variirt übrigens mit der Raschheit der Verbrennung; jedenfalls ist sie bei Anwendung eines Platinbleches als Unterlage bei der Verbrennung beträchtlicher, da das Platin die Oxydation der SO_2 bewirkt. Wahrscheinlich wegen dieses Umstandes fand Thomsen bis 2 p. c. SO_3 in der Verbrennungskammer condensirt, abgesehen von der gasförmigen. Endlich bemerkt Vf., dass der Schwefel auch nicht durch Schwefelkohlenstoff gereinigt werden darf, weil die Krystalle immer gewisse Mengen des Lösungsmittels zurückhalten. Folgende Resultate wurden erhalten: $S + O_2 = SO_2$ entwickelt

I. Versuchsreihe	(SO_3 durch Jod bestimmt)	+34,70
II. „	(Gas durch Kali aufgefangen) . . .	+34,69
III. „	. . . .	+34,50
	Mittel	+34,63

Diese Mittelzahl scheint dem Vf. richtiger als alle früher erhaltenen. Sie gilt übrigens sowohl für octaëdrischen und prismatischen Schwefel (mit einer kleinen Differenz von +0,04), als auch für unlöslichen. (C. r. **90**. 1449—55. 21. Juni.)

C. v. Rechenberg, Ueber die *Verbrennungswärme organischer Körper*. Vf. hat mittels des von Stohmann verbesserten Frankland'schen Calorimeters (**79**. 285) die Verbrennungswärme verschiedener organischer Substanzen bestimmt und daraus die Bildungswärme aus den Elementen berechnet. Die Zahlen der auf nächster Seite gegebenen tabellarischen Zusammenstellung beziehen sich auf den Zustand der Substanzen, in welchem letztere zur Verbrennung vorlagen. Die Verbrennungsproducte sind CO_2 (gasförmig) und H_2O (flüssig). Bei der Berechnung der Wärmemengen, welche die Bildung der Substanzen aus ihren Elementen ausdrücken, sind für die hierzu nothwendigen Unterlagen dieselben Wärmewerthe genommen worden, welche Berthelot allen seinen thermochemischen Berechnungen zu Grunde gelegt hat, nämlich für $C + O_2 = CO_2$ (gasförmig) + 94 cal, und für $H_2 + O = H_2O$ (flüssig) + 69 cal, entsprechend der Bildung eines Moleküls (44 g) gasförmiger Kohlensäure und der Bildung eines Moleküls (18 g) flüssigen Wassers. Die Art der Berechnung der Bildungswärme der Substanzen möge ein Beispiel erläutern.

Die Verbrennung der Dextrose wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad +709 \text{ cal.}$$

Es kann an dem Wärmeeffecte nichts ändern, wenn wir den Process in die zwei Processe zerlegen:

$$\text{a. } C_6H_{12}O_6 = C_6 + H_{12} + O_6.$$
$$\text{b. } C_6 + H_{12} + O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O.$$

Die Summe der Wärmetönungen dieser beiden Processe muss ebenfalls = +709 cal sein. Die Wärmetönung des Processes b. ist aber gleich der Summe der Bildungswärmen von 6 Mol. CO_2 und 6 Mol. H_2O, d. i. = 564 + 414 = +978 cal, wonach die Wärmetönung des Processes a. = 709—978 = —269 cal sein muss, welche der Zersetzung der Dextrose in die Elemente entspricht; +269 cal muss daher die Bildungswärme der Dextrose aus den Elementen sein.

Name der chemischen Verbindung	Formel	Molecular-gewicht	Verbrennungswärme von 1 g	Verbrennungswärme von 1 Mol.	Bildungs-wärme
Dextroseanhydrid	$C_6H_{12}O_6$	180	3939 c	709 c	+269 c
Dextrosehydrat	$C_6H_{12}O_6.H_2O$	198	3567	701	+346
Lactoseanhydrid	$C_6H_{12}O_6$	180	3894	701	+277
Rohrzucker	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	4173	1427	+460
Maltoseanhydrid	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	4163	1424	+476
Maltosehydrat	$C_{12}H_{22}O_{11}.H_2O$	360	3932	1416	+540
Milchzuckeranhydrid	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	4162	1423	+464
Milchzuckerhydrat	$C_{12}H_{22}O_{11}.H_2O$	360	3945	1420	+536
Stärke	$C_6H_{10}O_5$	162	4479	726	+183
Erythrodextrin	$C_6H_{10}O_5$	162	4325	701 (?)	+208 (?)
Inulin	$C_6H_{10}O_5$	162	4398	712	+197
Cellulose	$C_6H_{10}O_5$	162	4452	721	+188
Metarabinsäure	$C_6H_{10}O_5$	162	4464	723	+186
Mannit	$C_6H_{14}O_6$	182	4175	760	+287
Dulcit	$C_6H_{14}O_6$	182	4135	753	+294
Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	228	9540	2175	+107
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	284	9886	2808	+126
Oxalsäure	$C_2H_2O_4$	90	659	59	+198
Malonsäure	$C_3H_4O_4$	104	1992	207	+213
Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	118	2996	354	+229
Weinsäure	$C_4H_6O_6$	134	1408	211	+372
Citronensäure	$C_6H_8O_7$	148	2531	486	+354
Phenol	C_6H_6O	94	7908	743	+ 28
Benzoësäure	$C_7H_6O_2$	122	6650	811	+ 54
Phenylessigsäure	$C_8H_8O_2$	136	7127	969	+ 59
Phtalsäure	$C_8H_6O_4$	166	4855	806	+153
Salicylsäure	$C_7H_6O_3$	138	5503	759	+106
Metaoxybenzoësäure	$C_7H_6O_3$	138	5464	754	+111
Paraoxybenzoësäure	$C_7H_6O_3$	138	5448	752	+113
Naphtalin	$C_{10}H_8$	128	9831	1258	— 42
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	178	9977	1776	—115
Anthrachinon	$C_{14}H_8O_2$	208	7198	1424 (?)	+168 (?)

(J. pr. Chem. [N. F.] **22.** 1—45. Mitte Juni. Leipzig, Landw.-physiol. Inst.)

4. Organische Chemie.

Peter Claesson und **Henrik Berg**, Ueber die *Constitution der α-Toluoldisulfosäure.* Sowohl o- als auch p-Toluolmonosulfosäure geben nur eine Disulfosäure, und zwar α-Toluoldisulfosäure, diese ist also als Toluolorthoparasulfosäure anzusehen. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1170—71. 28. [8. Juni.] Lund.)

W. Kelbe, Ueber ein im *leichten Harzöle vorkommendes neues Cymol.* Behandelt man das leichte Harzöl mit Natronlauge, so löst diese merkliche Mengen davon auf (Isobuttersäure, Capronsäure, wahrscheinlich auch Valeriansäure und höhere Glieder). Der Rückstand besteht aus Kohlenwasserstoffen; die Fraction 170—178° mit conc. H_2SO_4 geschüttelt, gab α- und β-Cymolsäure. Aus jener gewann Vf. ein Cymol, welches bei 173 bis 175° siedet, mit Permanganat (wahrscheinlich) Isophtalsäure giebt und weder mit den beiden von Jacobsen beschriebenen Parapropyltoluolen, noch mit dem von Claus dargestellten o- und m-Cymol identisch ist. Vf. nennt es *m-Isocymol.* (Ber. Chem. Ges. **13.** 1157—60. 28. Juni. [Mai.] Carlsruhe.)

E. v. Meyer, Erwiderung auf W. Hempel's Abwehr (S. 421), über die *Wirkung der Salicylsäure.* (J. pr. Chem. [N. F.] **22.** 108—111. [13.] Juni. Leipzig.)

J. Stenhouse und **Charles E. Groves**, Vorläufige Notiz über einige *Orcinderivate.* Vor längerer Zeit hat Stenhouse (Proc. Roy. Soc. **20.** 72) einige Derivate des Orcins beschrieben, in welchen 5 At. H durch Halogene ersetzt sind: Pentachlororcin, $C_7H_3Cl_5O_2$, und Pentabromorcin, $C_7H_3Br_5O_2$. Er hatte zuerst angenommen, dass zwei oder vielleicht drei dieser Halogenatome in dem Methyl der Seitenkette stehen müssten, allein eine Untersuchung der correspondirenden Verbindungen des Resorcins hat gezeigt, dass dies nicht der Fall sein kann; in diesem werden offenbar die beiden Hydroxylwasserstoffe ersetzt: $C_6HBr_3(OBr)_2$, und dem entsprechend muss das Pentabromorcin $C_6H(C_2H_3)Br_3(OH)_2$ sein. Liebermann und Dittler (**73.** 166) bestätigten zwar die empirische Formel der Stenhouse'-

schen Verbindungen vollständig, doch da sie fanden, dass Pentabromresorcin beim Erhitzen leicht ein Molekül Brom abgiebt und in eine von ihnen *Tribromresochinon* genannte Verbindung, $C_6HBr_3O_2$, übergeht, und da sie nicht gern zugeben wollten, dass der H der HO-Gruppen direct durch Halogene ersetzt werde, so betrachteten sie das Pentabromresorcin als ein Additionsproduct des Tribromresochinons und gaben ihm die Formel

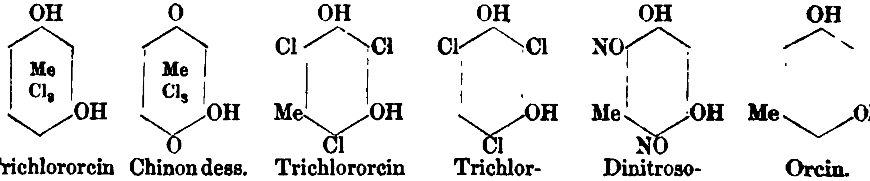
$$Br_2.C_6HBr_3 <{}^{O}_{O} \quad \text{oder lieber} \quad Br_2C_6HBr_3 <{}^{O.O}_{O.O}> C_6HBr_3.Br_2.$$

Hiergegen aber lässt sich der Umstand geltend machen, dass, obgleich das Pentabromresorcin mit grösster Leichtigkeit durch reducirende Agentien in Tribromresorcin, $C_6HBr_3(OH)_2$, umgewandelt werden kann, das Tribromresochinon, $C_6HBr_3<{}^{O}_{O}>$, dessen Additionsproduct jenes sein soll, davon völlig unangegriffen bleibt, und letzteres überdies durch Brom nicht direct in die Pentabromverbindung übergeführt werden kann.

Wenn dem Tribromresochinon wirklich die Formel $C_6HBr_3<{}^{O}_{O}>$ zukommt, so müsste es sich aus dem Tribromresorcin, $C_6HBr_3(OH)_2$, durch Einwirkung von Oxydationsmitteln gewinnen lassen. Trichlororcin, welches sich in vieler Hinsicht ganz analog verhält, wurde deshalb in alkalischer Lösung mit Kaliumferrocyanid behandelt, aber das Resultat stand nicht im Einklange mit den obigen Annahmen. Beim Mischen der Lösungen wurden sie tief dunkelroth, und bei gehöriger Concentration, oder wenn Chlornatrium zugesetzt wurde, schieden sich lange dunkelpurpurrothe Nadeln ab, welche aus der Natrium- oder Kaliumverbindung einer neuen Verbindung bestanden, die alle Eigenschaften eines Chinons besitzt. Letzteres wird durch Salzsäure im freien Zustande abgeschieden und bildet schön dunkelgelbe, prachtvoll glänzende Schuppen, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich löslich in CS_2, aus welchem es am besten krystallisirt: schmilzt bei 156° und krystallisirt aus der Lösung in heissem Benzol in orangerothen Prismen; diese geben beim Liegen an der Luft Wasser ab und zerfallen zu einem glänzend gelben Pulver. Die Analyse ergab die Formel $C_7H_4Cl_2O_3$. Wird die gelbe Verbindung mit reducirenden Mitteln behandelt, z. B. mit SO_2 in Lösung, so geht sie in das entsprechende Hydrochinon, $C_7H_6Cl_2O_3$, über, welches aus Benzol in farblosen Prismen krystallisirt. Das Chinhydron entsteht durch Verbindung des Chinons mit dem Hydrochinon und bildet eine dunkelpurpurbraune krystallinische Substanz. Das Chinon geht auch durch Einwirkung von Brom und Wasser in eine schön krystallisirende Verbindung über, doch konnte deren Natur noch nicht festgestellt werden.

Aus dem Trichlorresorcin konnte zwar auf dem gleichen Wege eine ähnliche Verbindung erhalten werden, doch waren die Resultate bei weitem nicht so glatt, indem eine grosse Menge Nebenproducte auftraten. Indess wird doch durch diese Reactionen die Natur der betreffenden Verbindungen wesentlich aufgeklärt. Der streng markirte Chinoncharakter der Verbindung $C_7H_4Cl_2O_3$ spricht für das Vorhandensein der (O—O)''-Gruppe in der Parastellung wie beim Benzochinon selbst, während die OH-Gruppe in Bezug auf eins der beiden O-Atome die Metastellung einnimmt. Die Formel I. würde dem Trichlororcin, die Formel II. dem Chinon desselben entsprechen.

I. II. III. IV. V. VI.



Trichlororcin — Chinon dess. — Trichlororcin — Trichlorresorcin. — Dinitrosoorcin. — Orcin.

Die Reaction würde dann folgende sein:

$$C_6MeCl_3(OH)_2 + O_2 = C_6MeCl_3(OH)(O)'' + H_2O + HCl.$$

Wenn man bedenkt, dass, wenn ein Halogen oder NO_2 eine oder mehrere H-Atome im Phenol verdrängt, diese entweder die der Ortho- oder Parastellung (nicht Meta-) zur HO-Gruppe einnehmen müssen, so wird es sehr wahrscheinlich, dass keines der Chloratome im Trichlororcin in der Metastellung zu irgend einer der HO-Gruppen steht (s. Formel III.). Dies wird dadurch bestätigt, dass im Resorcin, obgleich es vier direct mit C verbundene H-Atome enthält, doch nur drei durch Cl vertreten werden können, indem das vierte die Metastellung einnimmt (IV.). Eine noch weiter gehende Bestätigung dieser Ansicht wird darin erblickt, dass das Phenol durch directe Substitution ein Mononitrosoderivat (OH:NO = 1:4), das Oricin ein Dinitrosoderivat giebt, in welchem die NO-Gruppen bezüglich der OH-Gruppen die in V. gegebene Stellung haben müssen.

Die Bildung des Trinitroresorcins und Trinitroorcins und das Verhalten des Betaorcins, welches, wie neuerlich (S. 279) gezeigt, nur ein Nitrosoderivat giebt, alles dies drängt zu der Ansicht, dass im Orcin die CH_3-Gruppe in Bezug auf die beiden OH die Metastellung einnimmt, also OH:OH:Me ≙ 1:3:5, wie dies in der Formel VI. dargestellt ist.

Obgleich Liebermann und Dittler fanden, dass Pentabromresorcin und Pentabromorcin beim Erhitzen leicht ein Mol. Brom abgeben und in $C_6HBr_3O_2$ und $C_6MeBr_3O_2$ übergehen, so waren sie doch nicht im Stande, die entsprechenden Chlorverbindungen herzustellen, indem beide Pentachlorderivate sich unzersetzt verflüchtigten. Es scheint übrigens, dass sich die Trichlor-Dibromverbindungen von der Formel $C_6HCl_3(OBr)_2$ und $C_6MeCl_3(OBr)_2$ anders verhalten. Man gewinnt sie durch Einwirkung von Brom und Wasser auf Trichlorresorcin, resp. -orcin. Beides sind farblose krystallinische Körper, welche beim Erhitzen Brom verlieren und aller Wahrscheinlichkeit nach die dem Tribromresochinon entsprechenden Chlorverbindungen geben. (Chem. N. **41.** 286—87. 25. [17.*] Juni. Lond. Chem. Soc.)

John Stenhouse und **Ch. E. Groves**, Ueber das *Betaorcin und seine Derivate.* (J. Chem. Soc. **37.** 395—407; C.-Bl. 1880. 279.)

Mahrenholz und **Gilbert**, Ueber eine *Azosulfobenzolsäure.* Dieselbe wurde aus der m-Nitrosulfobenzolsäure sowohl durch Behandeln der Lösung ihres Natriumsalzes mit Natriumamalgam, als auch durch Kochen des Kaliumsalzes mit Zinkstaub und Kalilauge gewonnen. Ihre Formel $C_6H_4(SO_3H)N{=}N(SO_3H)C_6H_4$; gelblicher Syrup, der über Schwefels. krystallinisch erstarrt, zerfliesslich, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Es konnten keine sauren, sondern nur neutrale Salze erhalten werden: NH_4-*Salz* mit 2 Aq. grosse, dunkelroth gefärbte monokline Tafeln; K-*Salz* ohne Aq. rothgelbe rhombische (?) Nadeln, mit 2—4 Aq. rothgelbe, leicht verwitternde Nadeln; Na-*Salz* mit $3^1/_2$ Aq. citronengelbe Krystalle; Ba-*Salz* mit 1 Aq. (?), kleine gelbe Warzen; Ca-*Salz* mit 4 Aq., gelbe Tafeln; *Azosulfobenzolchlorür* aus dem trocknen K- oder Na-Salze durch Erwärmen mit Phosphorchlorid, glänzende rubinrothe Nadeln, Schmelzp. 166°; *Azosulfobenzolsäure-Aethyläther* aus dem Chlorür durch Lösen in absolutem Alkohol und Concentration; goldgelbe Nadeln, Schmelzp. 100°; *Azosulfobenzolamid* aus dem Chlorür durch NH_3, gelbe Nadeln oder krystallinische Krusten, Schmelzp. 295°; oder aus m-Nitrosulfobenzolamid durch Erhitzen mit Natronlauge und Zinkstaub, kleine rothe, gelbe Nadeln, Schmelzp. 254°.

Hydrazosulfobenzolsäure, $C_6H_4(SO_3H)NH{-}HN(SO_3H)C_6H_4 + 3H_2O$, aus der Lösung der vorigen in überschüssiger Natronlauge durch Vermischen mit Eisenvitriol und Fällen mit Salzsäure; oder durch Digestion des azobenzolsulfosauren Natriums mit Natriumamalgam; oder endlich durch Kochen desselben Salzes mit Zinkstaub und Natronlauge und Fällen mit Salzsäure; schöne farblose, monokline Prismen, die bei 170° ihr Wasser abgeben. K-*Salz* mit $1^1/_2$ Aq. weisse monokline Prismen; Ba-*Salz* mit 4 Aq. tafelförmige Krystalle; Pb-*Salz*, mit 4 Aq., schwach röthlich gefärbte, rhombische Krystalle; *Hydrazosulfobenzolsäurechlorür* konnte weder aus der freien Säure, noch aus dem K-Salze durch Erwärmen mit PCl_5 erhalten werden. *Hydrazobenzolsulfobenzolsäureamid* scheint sich beim Erwärmen der weingeistigen Lösung des Azosulfobenzolamids (Schmelzp. 295°) mit Zinnchlorür zu bilden: weisse Prismen. (Lieb. Ann. **202.** 331—40. 11. Mai. [11. März.] Greifswald.)

C. Brunnemann, Ueber *Azoxysulfobenzolsäure.* Sie wurde aus m-nitrosulfobenzols. Kalium durch Kochen mit alkoholischem Kali erzeugt:

$$C_6H_4(SO_3H)N - N(SO_3H)C_6H_4,\quad \text{mit } \diagdown O \diagup \text{ an beiden N}$$

gelbe mikroskopische Nadeln, Schmelzp. 125°. Saure Salze konnten nicht erhalten werden. NH_4-*Salz* mit 2 Aq. gut ausgebildete, schief rhombische bräunliche Prismen; K-*Salz* mit 4 Aq. gelbe bis orangefarbige, zu Büscheln vereinigte Nadeln; Ba-*Salz* mit 1 Aq. kleine gelbrothe rhombische Prismen; Ca-*Salz* mit $3^1/_2$ Aq. gelbe Nadeln; Pb-*Salz*, mikroskopische Nadeln. *Azoxysulfobenzolchlorür* durch Erwärmen des K-Salzes mit PCl_5, schöne gelbrothe, schief rhombische Säulen, Schmelzp. 138°. *Azoxysulfobenzolamid* aus dem vorigen mit NH_3, gelbe Prismen.

Hydrazosulfobenzolsäure aus der vorigen durch saure Lösung von Zinnchlorür, schon von Mahrenholz und Gilbert dargestellt (s. o.). — Mit verdünnter Salzsäure auf 230° erhitzt, giebt sie neben Schwefelsäure *Benzidin*, dessen Entstehung wahrscheinlich der Bildung von Benzidinschwefelsäure vorausgeht.

$$\underset{\text{Hydrazosulfobenzolsäure.}}{C_{12}H_{10}N_2(SO_3H)_2} + H_2O = \underset{\text{Benzidinschwefelsäure.}}{C_{12}H_{11}N_2(SO_3H)} + H_2SO_4$$

Diazoverbindung der Hydrazosulfobenzolsäure, $C_{12}H_{10}N_4S_2O_8$, aus der vorigen durch Einwirkung von salpetriger Säure (s. d. folgende Mitth. von Balentine). Vf. hat die Zersetzung derselben durch Wasser studirt: Es entsteht hierbei unter N-Entwickelung *Sulfophenolsäure*, $C_6H_3(OH)SO_3$, nach:

$$C_{12}H_{10}N_4S_2O_8 + H_2O = 2C_6H_6SO_4 + 4N + O.$$

Der Sauerstoff entweicht nicht frei, sondern wirkt oxydirend auf einen Theil der Substanz

unter Rothfärbung der Lösung. Salze der Sulfophenolsäure: Ba-*Salz* mit 2 Aq. schwach gelblich gefärbte Prismen oder Nadeln; Ka-*Salz* mit $^1/_2$ Aq. sechsseitige farblose Tafeln. Die Salze geben mit Fe_2Cl_6 eine violette Färbung, mit Chromsäuremischung einen Chinongeruch, wodurch die Parastellung der Seitenkette wahrscheinlich wird. Mit concentrirter Salpetersäure giebt die Säure *Dinitrosulfophenolsäure*, deren *neutrales* K-*Salz* mit 2 Aq. schöne rothe rhombische Prismen, *saures* K-*Salz* mit $^1/_2$ Aq. gelbliche rhombische Prismen giebt. (Lieb. Ann. **202.** 340—50. 11. Mai. [11. März.) Greifswald.)

W. Balentine, Ueber die *Diazoverbindung der Hydrazosulfobenzolsäure.* Dieselbe entsteht, wie bereits in der vorigen Mittheilung erwähnt, durch Einleiten von salpetriger Säure auf in Wasser vertheilte gepulverte Hydrazosäure, doch ist es vortheilhafter, statt der freien Säure eine kalt gesättigte wässerige Lösung des K-Salzes anzuwenden: rhombische Tafeln aus wässeriger Lösung, oder feine Nadeln durch Zusatz von Alkohol, schmutzigweiss, braun werdend, verpufft bei 93—94°; enthält Krystallwasser, welches beim Aufbewahren langsam entweicht. Zusammensetzung $C_{12}H_{10}N_4S_2O_8 + 2H_2O$. Ihre Entstehung aus der Hydrazosäure geschieht nach:

$$C_6H_4<{SO_3H \atop NH} - {SO_3H \atop NH}>C_6H_4 + 2HNO_2 = C_6H_3\begin{matrix}/OH \\ -SO_2 \\ \backslash NH\end{matrix}>N-N<\begin{matrix}OH\backslash \\ SO_2- \\ NH/\end{matrix}C_6H_3 + 2H_2O.$$

Bei Temperaturen unter 90° entweicht der Stickstoff ohne Verpuffung, wobei ein braunes amorphes Pulver übrig bleibt, wahrscheinlich $C_{12}H_{10}S_2O_8$. Auch beim Erhitzen mit absolutem Alkohol unter höherem Drucke findet Zersetzung unter langsamer N-Entwickelung statt, wobei eine amorphe, gelb bis braun gefärbte Masse entsteht.

Dinitrosulfophenolsäure, $C_6H_2(NO_2)_2(OH)SO_3H, 3H_2O$. Ihr *saures Kaliumsalz* entsteht, wenn man bei der (oben erwähnten) Einwirkung von salpetriger Säure auf hydrazosulfobenzolsaures Kalium, sobald Gasentwickelung eintritt, die Lösung eindunstet und den Rückstand in Wasser löst, worauf das Salz herauskrystallisirt mit $^1/_2$ Aq.: schöne gelbe, vierseitige Prismen; *neutrales* K-*Salz* mit $2H_2O$ rothe rhombische Prismen. Ba-*Salz*, $C_6H_2(NO_2)_2<{SO_3 \atop O}>Ba$, x Aq., roth, schwer krystallisirend; Pb-*Salz*, bräunlich gefärbte kleine Prismen. (Lieb. Ann. **202.** 351—60. 11. Mai. [11. März.] Greifswald.)

O. Jordan, Ueber die *Dibrom- und Tetrabromhydrazosulfobenzolsäure.* Zur Darstellung diente die in den vorigen Abhandlungen beschriebene, aus m-Nitrosulfobenzolsäure gewonnene Hydrazosulfobenzolsäure. Die Einwirkung von Brom erfolgt nur bei Gegenwart von Wasser, wobei am leichtesten die *Tetrabromhydrazosulfobenzolsäure*,

$$C_6H_2Br_2<{SO_3H \atop NH} - {SO_3H \atop NH}>C_6H_2Br_2 + 4 \text{ oder } 2H_2O,$$

erhalten wird, fast farblose tafelförmige Krystalle (4 Aq.) oder weisse Nadeln (2 Aq.), im Sonnenlichte braun werdend. NH_4*Salz*, mit $2^1/_2$ Aq. weisse kleine Prismen, *neutrales* K-*Salz* schwach röthlich gefärbte Prismen mit $^1/_2$ Aq., oder grössere Pyramiden mit 3 Aq.; Ba-*Salz* grosse zusammengewachsene Prismen mit 6 Aq., oder concentrisch vereinigte Prismen mit 2 Aq.; Ca-*Salz* mit $4^1/_2$ Aq. schwach röthliche Nadeln; Pb-*Salz* mit 6 Aq. schwach röthliche, concentrisch gelagerte Prismen; *neutrales* Ag-*Salz* glänzende, scharf ausgeprägte, schief rhombische, mikroskopische Säulen mit $2^1/_2$ Aq.; *saures* Ag-*Salz* kleine weisse, zugespitzte Säulen mit $1^1/_2$ Aq. Die *Diazoverbindung der Tetrabromhydrazosulfobenzolsäure*, $C_6HBr_2\begin{matrix}/OH \\ -SO_2 \\ \backslash NH\end{matrix}>N-N<\begin{matrix}OH\backslash \\ SO_2- \\ NH/\end{matrix}C_6HBr_2$, entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in die kalt gehaltene Lösung der freien Säure: kleine gelbe Tafeln. — Das neutrale tetrabromhydrazosulfobenzolsaure Silber zerlegt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 200 bis 210° in Bromsilber und

Dibromhydrazosulfobenzolsäure nach

$$C_{12}H_6Br_4N_2S_2O_6Ag_2 + 2H_2O = C_{12}H_{10}Br_2N_2S_2O_6 + 2AgBr + O_2.$$

Der Sauerstoff wirkt oxydirend auf einen Theil der Substanz. Die Dibromsäure krystallisirt in feinen weissen Nadeln, ihre Formel $C_6H_3Br<{SO_3H \atop NH} - {SO_3H \atop NH}>C_6H_3Br + H_2O$. Das *neutrale* K-*Salz* mit 1 Aq. kleine, fächerförmig aneinander gelegte Tafeln; *saures* K-*Salz* mit 2 Aq. dem vorigen ähnlich; Ba-*Salz*, mit 5 Aq., kleine feine, theilweise büschelförmig vereinigte weisse Tafeln: Ca-*Salz* mit 3 Aq. feine weisse Nadeln; Pb-*Salz* mit 4 Aq. fast weisse Blätter; *neutrales* Ag-*Salz* weisse mikroskopische Prismen. — Die *Diazoverbindung*

$$C_6H_2Br\begin{matrix}/OH \\ -SO_2 \\ \backslash NH\end{matrix}>N-N<\begin{matrix}OH\backslash \\ SO_2- \\ NH/\end{matrix}C_6H_2Br + 2H_2O$$

entsteht auf gewöhnliche Weise als kleine gelbe rhombische Säule. (Lieb. Ann. **202**. 360—71. 11. Mai. [11. März.] Greifswald.)

Robert Otto, Einwirkung von *Schwefelsäure auf aromatische Mercaptane*. (Ber. Ch. Ges. **13**. 1290—92. 12. Juli. [28. Juni.] Braunschweig.)

Robert Otto und **R. Lüders**, Beiträge zur Kenntniss der *schwefelhaltigen Benzylverbindungen*. Benzylsulfhydrat, $C_6H_4.CH_2.SH$; Dibenzylsulfon $(C_6H_4.CH_2)_2SO_2$; Thiobenzoësäurebenzyläther $(C_6H_5.CH_2)(C_6H_5.CO)S$; Benzylsulfinsäure. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1283 bis 1289. 12. Juli. [28. Juni.] Braunschweig.)

S. M. Losanitsch, Zur *Constitution des Tetranitrodiphenylcarbamids*. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1297. 12. Juli. [28. Juni.] Belgrad.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Danilewsky und **Radenhausen**, *Zur chemischen Constitution der Milch*. Von einer grösseren Untersuchung werden folgende Resultate mitgetheilt. 1. Caseïn ist kein einheitlicher Eiweissstoff, sondern ein Gemisch zweier Stoffarten: a. von Albumin, welches wahrscheinlich mit dem Serumalbumin des Blutes identisch ist, b. von Protalbstoffen, welche als Uebergangsstufen bei der Peptonisation verschiedener Albumine mit Alkalien und Pankreatin schon früher von D. erhalten wurden. Sie ertheilen dem Caseïn den sauren Charakter.

2. In den Milchkügelchen fanden diese Forscher einen Eiweissstoff, welcher nach ihnen das Serum derselben ausmacht.

3. In den Molken fanden sie folgende Eiweissstoffe: a. der Hauptbestandtheil des Albumins der früheren Autoren soll ein Eiweissstoff sein, welcher identisch ist mit dem Stromaeiweissstoff der Milchkügelchen, b. neben diesem fanden die Vff. einen Eiweissstoff mit Albuminoidcharakter, das von ihnen benannte *Orroproteïn* und die Classe der Syntoprotalbstoffe, welche von D. bei der Peptonisation verschiedener Albumine mit Säuren u. Pepsin erhalten wurden; c. in dem nach der Ausfällung dieser genannten Eiweissstoffe erhaltenen Molkenreste fanden die Vff. beide Reihen von Peptonen, neben den Extractivstoffen der Milch. Die Milch enthält also nach den Vffn. grosse Mengen halbverdauter Eiweissstoffe, von ihnen *Protalbstoffe* und *Syntoprotalbstoffe* genannt. (Schweiz. Ztschr. f. Pharmacie 1880. Nr. 22.)

Speck, Ueber den *Einfluss des Lichtes auf den Stoffwechsel*. Durch eine eingehende kritische Besprechung gelangt Vf. zu dem Resultate, dass die zahlreichen bisherigen Versuche an Thieren nicht beweisend sind, weil sich die wechselnden willkürlichen Muskelbewegungen nicht ausschliessen lassen, diese aber von dem allergrössten Einflusse auf die Kohlensäure-Ausscheidung sind. Vf. hat die Versuche an sich selbst angestellt, indem er das Volumen der In- und Exspirationsluft und die Zusammensetzung der Exspirationsluft am Ende des Versuches feststellte. Die Dauer eines jeden Versuches betrug 9—13 Min. Der Verf. sass bei den Versuchen vor dem Apparate unter sorgfältiger Vermeidung von Muskelbewegungen. Es wurden stets zwei Versuche an demselben Tage, durch einen Zwischenraum von noch nicht einer Viertelstunde von einander getrennt, angestellt: der eine mit offenen, der andere mit durch ein mehrfach umgelegtes Tuch geschlossenen Augen. In 6 Doppelversuchen betrug die CO_2-Ausscheidung in der Minute im Hellen zwischen 217 und 254 ccm., im Dunkeln zwischen 201 und 233; die CO_2 im Dunkeln verhält sich zu der im Hellen ausgeschiedenen wie 100 : 104. Noch geringer sind die Unterschiede im Sauerstoffverbrauche; hier ist das Verhältniss wie 100 : 101, so dass man wohl sagen kann, dass die gefundenen Unterschiede innerhalb der Versuchsfehler liegen. Etwas deutlicher ist der Einfluss des Lichtes auf die Quantität der Exspirationsluft; das Volum derselben im Dunkeln = 100 gesetzt, ist es im Hellen 107. Das Athmen im Hellen charakterisirt sich als ein forcirtes, dem entsprechend steigt auch die CO_2-Ausscheidung infolge der stärkeren Lungenventilation, nicht aber die Sauerstoffaufnahme. Die geringe Vermehrung der Kohlensäure darf also nicht auf eine gesteigerte Oxydation zurückgeführt werden. Ebenso negativ ist das Ergebniss der Versuche mit farbigem Lichte, dem nach den Versuchen von Selmi und Piacentini, sowie von Pott ein bedeutender Einfluss zukommen soll. Verf. wählte zu seinen Versuchen gelbes und violettes Glas, welches in eine Brillenfassung eingesetzt war. Das seitliche Licht wurde durch Zustopfen der Lücken mit Watte ausgeschlossen. Mit Ausschaltung eines Versuches, welcher nicht ganz regelmässig verlief, verhielt sich die im violetten Lichte ausgeschiedene CO_2 zu der CO_2 bei gelbem Lichte wie 100 : 102,8, und die entsprechenden Werthe für O-Aufnahme wie 100 : 101,7. Diese Differenzen sind so klein, dass sie unbedenklich auf Nebeneinwirkungen, und zwar auf etwas forcirteres Athmen in gelbem Lichte zurückgeführt werden können. Ganz unzweifelhaft ist dagegen die Steigerung der Oxydationsvorgänge, welche durch ganz geringfügige Muskelbewegungen hervorgebracht wird. Das zwei Mal in jeder Minute erfolgende Erheben des linken Armes reichte hin, um die CO_2-Ausscheidung von 100 auf 111,1 zu steigern. Wurde der Arm drei Mal in der Minute erhoben, so prägte sich die vermehrte Arbeit so-

fort in etwas höheren Zahlen aus: die CO_2-Ausscheidung stieg von 100 auf 114, die O-Aufnahme von 100 auf 112. „Die mit der Kohlensäurevermehrung verbundene Steigerung der O-Aufnahme zeigt deutlich, dass es sich hier in der That um eine Zunahme der Oxydationsvorgänge handelt.

Der Stickstoffgehalt der ausgeathmeten Luft zeigte sich in den Versuchen um ein Minimum geringer, wie die der eingeathmeten Luft; die Zunahme des N-Gehaltes der Luft in den Versuchen von Reiset, bei welchen das ganze Thier sich in dem Athemraume befand, ist Vf. geneigt, auf die Gase des Darmkanales zurückzuführen. (Arch. f. exp. Path. **12**. 1; Med. C.-Bl. **18**. 450—51. Ende Juni.)

Georg Salomon, Ueber *Entstehung von Hypoxanthin aus Eiweisskörpern*. Verf. beschreibt neun Versuche zu dem Zwecke, um Drechsels Einwänden (S. 236) gegen die Beweiskraft der früheren über die Bildung des Hypoxanthins aus Eiweiss zu begegnen. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1160—63. 28. [5.] Juni.)

Coranda, Ueber das *Verhalten des Ammoniaks im menschlichen Organismus*. Um den Einfluss animalischer und vegetabilischer Nahrung auf den Gehalt des Harns an Ammonsalzen beim Fleischfresser festzustellen, gab C. einem Hunde von 7,35 k in Perioden von mehrtägiger Dauer zuerst gemischte Kost, dann 500 g Fleisch, dann ausschliesslich Kartoffeln, Weissbrot und Butter, alsdann wiederum Fleisch. Die in Form von Salzen im Harn ausgeschiedene Menge NH_3 verhielt sich bei pflanzlicher, gemischter und Fleischdiät ungefähr wie 1,0 : 1,55 : 2,4. Der grösste, bei Fleischfütterung erreichte Werth betrug 0,713 g. —

Der Organismus des Menschen verhält sich gegen Säurezufuhr wie der des Carnivoren. Dieses geht aus einem von Hallervorden angestellten Selbstversuche hervor, den C. mittheilt. Bei gleichbleibender Diät wurde an 5 Tagen 4,13 g NH_3 entleert, an anderen 5 Tagen, nachdem an 2 Tagen 5,62 g HCl eingenommen war, dagegen 6,194 g, somit 2,035 g mehr. Die eingenommene Säure würde 2,6 NH_3 erfordern. Nach diesem Versuche war zu erwarten, dass sich beim Menschen schon der Einfluss der Diät ebenso geltend machen werde, wie beim Fleischfresser. Der Versuch wurde an einem 17jährigen, an leichter Chorea leidenden Kranken angestellt und umfasst im Ganzen 40 Tage. Auch hier war die Ammoniakausscheidung am geringsten bei pflanzlicher Diät, und zwar im Mittel von 4 Tagen 0,3998 g, für gemischte Kost 0,6482 g, endlich bei Fleischnahrung 0,875 g. Die Zahl für gemischte Kost stimmt mit den Angaben von Knieriem und Neubauer über die tägliche Ammoniakausscheidung beim Menschen überein.

In einer längeren Versuchsreihe bei gleichbleibender Diät untersuchte Verf. endlich noch an sich selbst die Frage, ob auch beim Menschen kohlensaures Ammoniak in Harnstoff übergeht. Zu dem Zwecke nahm Verf. zwei Mal an je 2 Tagen in einem Zwischenraume von 6 Tagen citronensaures Ammoniak ein, und zwar 2,261, 4,823, 4,659 u. 9,310 g. Die Reaction des Harns blieb danach sauer, die Harnstoffausscheidung, nach Bunsen bestimmt, zeigte eine erhebliche Zunahme, welche auf einen Uebergang des Ammoniaks in Harnstoff bezogen werden muss, da die Zahlen für die Schwefelsäureausscheidung, welche ein Maass für den Eiweissgehalt darstellt, keine Zunahme zeigen. Im Ganzen wurde nach der Zufuhr von Ammonsalz 22,81 g Harnstoff mehr ausgeschieden. Die Ammoniakausscheidung durch den Harn zeigte keine Steigerung und von dem ganzen eingenommenen Stickstoffe erschienen im zweiten Versuche nur 9,9 p. c. nicht wieder. Diese Versuche beweisen also, dass auch beim Menschen Ammoniak in Harnstoff übergeht und der menschliche Organismus sich gegenüber Säuren und Alkalien ebenso verhält, wie der Organismus des Carnivoren. (Arch. f. exp. Path. **12**. 76; Med. C.-Bl. **18**. 451—52. Ende Juni.)

A. Bornträger, Ueber die *Entstehung der Urochloralsäure und die Beschaffenheit der Chloralharne*. (Arch. Pharm. [3.] **16**. 415—59. Mitte Juni.)

Richard Maly, Ueber die *Wärmetönung bei der Verdauung*. Wenn man sich in den Angaben umsieht, die über den Einfluss der Mahlzeiten auf die Körpertemperatur beim Menschen gemacht worden sind, so findet man mit wenigen Ausnahmen übereinstimmend, dass darnach entsprechend der populären Auffassung die Temperatur um etwas steigt. Diese Steigerung beträgt, wie aus den in den meisten physiologischen Lehrbüchern reproducirten Tabellen von Hallmann, Gierse und denen von Lichtenfels und Fröhlich hervorgeht, nur wenige Zehntel, höchstens einen Grad C. Mach Wunderlich's Zusammenstellungen steigt von 2—6 Uhr Nachmittags die Temperatur um 0,6° C., und er sagt weiter, wo die Mahlzeit anders wirkt, kann angenommen werden, dass das Individuum bereits in ganz normalen und gesunden Verhältnissen sich befinde, oder dass die Mahlzeit selbst krankmachend eingewirkt habe. In ähnlicher Weise spricht sich auch Liebermeister in seiner Pathologie und Therapie des Fiebers aus, und fügt hinzu, dass, wenn die Nahrungsaufnahme in eine Zeit fällt, während welcher die Temperatur normaler Weise zu sinken pflege, dass dann oft gar kein Steigen der Temperatur eintrete, und der Einfluss der Nahrungsaufnahme sich nur in einer Verzögerung des Temperaturabfalles äussere. Abweichend davon sind die Messungen von Davy; bei ihm ging die Körpertemperatur nach dem um 5 Uhr genommenen Mittagsessen herab und fiel von h. 5 bis h. 7,30 von 37,05° C. bis auf

36,50°, also um etwa einen halben Grad. Jedenfalls giebt es also Ausnahmen von der allgemeinen Regel, und nicht alle Menschen verhalten sich in diesem Punkte gleich. Es ist wohl nicht bekannt, ob jene Menschen, die in der Verdauung den als „Verdauungsfieber“ bezeichneten leichten Frost empfinden, dabei auch thermometrisch kälter werden, und ob jene, bei denen eine solche subjective Reaction nicht eintritt, sich auch thermometrisch anders verhalten.

Selbstverständlich geben Körpertemperaturmessungen nicht den calorischen Effect wieder zu erkennen, den die Verdauung für sich bewirkt; die ersteren werden vielmehr das Resultat einer Reihe von Einflüssen darstellen, die aus Secretion, Verdauung, Resorption, aus Veränderungen der resorbirten Nährstoffe, Regulationsvorgänge etc. sich zusammensetzen. Indem in verschiedenen Individuen und zu verschiedenen Zeiten diese einzelnen Processe und die Reaction des Gesammtorganismus darauf nach Qualität und Intensität in etwas variiren, erklärt sich die individuelle Verschiedenheit im calorischen Gesammtresultate.

Hingegen lässt sich erwarten, dass die Temperatur im Magen während der Verdauung immer in gleichsinniger Weise sich verhalte. Vom Menschen ist darüber begreiflicher Weise kaum etwas bekannt. Beaumont fand bei den bekannten Untersuchungen an seinem Fistelträger den leeren Magen von derselben Temperatur wie den verdauenden, denn Differenzen von ein paar Hundertstel eines Grades fallen dabei in die Fehlergrenzen. Frerichs hat die Temperatur im Magen des Hundes während der Verdauung gemessen, giebt aber an, keine Erhöhung gefunden zu haben.

Näher haben sich v. Vintschgau und Dietl (Wien. Sitzungsber. **60.** II. Abth. 693 bis 749) mit der Temperatur im verdauenden lebenden Hundemagen beschäftigt und die Ergebnisse ihrer Beobachtungen in ausführlichster Weise mitgetheilt. Sie gaben einem Magenfistelhunde, nachdem er die Nacht über gefastet hatte und ihm dann der Magen von der Fistelöffnung her von Schleim gereinigt worden war, auf Körpertemperatur erwärmte Nahrungsmittel (Leberwürste oder Brotkrume) und beobachteten am ruhig gehaltenen Thiere mit in die Fistel eingesenktem Thermometer den Gang der Temperatur, der in Tabellen oder graphisch dargestellt wird. Die von den Vffn. mitgetheilten Tabellen, namentlich aber die beiden aus den Versuchen V. und X. abgeleiteten Leberwurstcurven zeigen deutlich, dass die Temperatur des Speisebreies im Magen während der Verdauung sinkt, und zwar ca. in der Art, dass 2 bis 3 Stdn. nach der Mahlzeit eine Verminderung um 2 bis 6 Zehntel Centimetergrade eintritt.

In einer zweiten Versuchsreihe haben V. und D. auch die Temperatur im Rectum des verdauenden Hundes gemessen und gefunden, dass dort sich im Allgemeinen derselbe Gang der Temperatur wie im Magen zeigt, d. h. in den ersten Stunden nach der Mahlzeit eine Erniedrigung eintritt.

Mit diesen Arbeiten sind die Kenntnisse über den fraglichen Gegenstand erschöpft, denn über die Ursache der Temperaturerniedrigung haben V. und D. nichts Erklärendes beigebracht und keine Versuche mitgetheilt. Sie stellten zwar die Vermuthung auf, dass bei der Umwandelung der Albuminsubstanzen in Peptone eine gewisse Menge Wärme latent werde, bedauern aber, dass es ihnen nicht geglückt sei, einen experimentellen Beweis dafür zu liefern.

Es ist klar, dass, wenn der reine Process der Verdauung, d. h. die Einwirkung der Verdauungsenzyme auf die Nahrungsstoffe es ist, der im Magen des verdauenden Hundes die Temperaturerniedrigung bewirkt, wenn also dieser Effect auf physikalisch-chemische Vorgänge zurückführbar und unabhängig von allen animalischen Einflüssen im engeren Sinne ist, dass dann bei der künstlichen, ausserhalb des Thierkörpers ablaufenden Verdauung sich ebenfalls eine Wärmetönung im gleichen Sinne ergeben muss. Indem man ferner bei der künstlichen Verdauung von unqualificirbaren Nahrungsgemischen absehen und bestimmte reine Eiweisskörper oder Kohlehydrate nehmen kann, ergiebt sich die Aussicht, die Ursache der Wärmebindung auf einen einzelnen oder auf mehrere sich entweder summirende oder unvollkommen compensirende verfolgbare Processe zurückzuführen.

Verf. geht nun zur Beschreibung der von ihm angestellten calorimetrischen Versuche über. Diejenigen Verdauungen oder fermentativen Verflüssigungen, die er in den Kreis der Beobachtung zog, waren: 1. die von Ochsenfibrin durch Pepsin, 2. die von geronnenem Eiweiss durch Pepsin, 3. die von Stärkekleister durch Speichel, und 4. die von Stärkekleister durch Malzinfus.

Es hat sich dabei gehandelt nachzusehen, ob bei diesen Einwirkungen irgend eine Wärmetönung nachzuweisen ist, was bisher nie Vorwurf einer Arbeit war.

Aus zwei Versuchsreihen, die im Originale umgehend beschrieben sind, geht hervor, dass bei der bei Körpertemperatur ablaufenden Verdauung von Fibrin und Eiweiss durch Pepsin, und bei der von Stärke durch diastatische Fermente ein so bedeutender Wärmeverbrauch eintritt, dass derselbe schon durch einfache calorimetrische Mittel unzweideutig nachweisbar ist. Wenn trotzdem nach den bisherigen Angaben der Organismus während der Verdauung (mit Ausnahme der Angaben von Davy) nicht kühler wird, so kann das

zunächst einmal daher kommen, dass die genossenen Nährmittel nicht vollständig verdaut werden, und dass die Verdauung sich auf mehrere Stunden hinauszieht. Dann finden aber wahrscheinlich auch zugleich Compensationsvorgänge statt, indem sofort Chymusstoffe aufgesaugt werden und im Blute ihrem weiteren Schicksale unter Oxydation etc. anheimfallen. Es erscheint demnach jetzt nicht möglich, aus der beobachteten Wärmebindung im Magen bestimmte Rückschlüsse auf das Verhalten der Körpertemperatur zu machen, aber so viel ist doch verständlich, dass bei dem einen Individuum in der Verdauung eine Abkühlung, beim anderen eine Erwärmung eintreten kann, je nachdem aus individuellen Ursachen die primäre Wärmebildung im Magen nur theilweise compensirt, oder je nachdem sie übercompensirt wird.

Noch eine andere Betrachtung lässt sich den Versuchen abgewinnen, nämlich eine solche über den fermentativen Vorgang selbst. Es ist bisher nicht nachgewiesen worden, dass bei der Umwandlung von Eiweiss in Pepton oder von Stärke in lösliche Kohlenhydrate Wärme gebunden wird, obwohl man solches schon von vornherein vermuthen müsste, da es sich dabei um die Verflüssigung einer Substanz, um die Ueberführung eines unlöslichen Körpers in einen löslichen handelt. Indem einerseits Pepton, andererseits Zuckerarten entstehen, die sich sofort auflösen, ist die nothwendige Folge, dass Wärme zur Losung verbraucht wird. Ohne Zweifel ist darauf der grösste Theil des beobachteten Wärmeverbrauches zu schieben. Nicht sofort lässt sich aber entscheiden, ob vorher eine Wärmetönung in anderer Richtung stattfindet, d. h. zum Zwecke der chemischen Umwandelung in die auflösbaren Körper.

Für das Pepton ist oft vermuthungsweise ausgesprochen worden, es sei ein Hydratationsproduct von Eiweiss, aber ein Nachweis darüber fehlt. Die Zusammensetzung von unpeptonisirtem und peptonisirtem Eiweiss stimmt so gut zusammen, dass darin die Begründung für eine Wasserbindung nicht zu finden ist, obwohl bei der ungeahnten Höhe des Moleküls die Aufnahme eines Moleküls Wasser auch nicht ausgeschlossen ist.

Man könnte denken, dass vielleicht gerade die Wärmetönung selbst jenes lange gesuchte Mittel sei, die Frage von der Peptonwerdung zu entscheiden; denn es ist klar, dass, wenn der Verbrauch an Wärme bei der Lösung von x-Gewichtstheilen fertigen Peptons grösser ist, als jener bei einem Verdauungsversuche, der ebenfalls x-Gewichtstheile Pepton liefert, dass dann bei der Peptonwerdung Wärme frei geworden sein muss, die man am wahrscheinlichsten auf chemische Wasserbindung zurückzuführen hätte.

Dergleichen vergleichende Versuche sind aber vorläufig nicht leicht und kaum verlässlich auszuführen; denn abgesehen davon, dass sich einmal trockenes Pepton sehr schwer und langsam wieder löst, was für Messung des ganzen Wärmeverbrauches sehr hinderlich wäre, ist ein Verdauungsversuch nicht leicht so zu leiten, dass er eine bestimmte Menge Pepton liefert. Endlich wäre noch die intermediäre Bildung des Syntonins in Betracht zu ziehen.

Für die Stärkegruppe stehen die Verhältnisse etwas klarer. Aus der unlöslichen Stärke entstehen die löslichen Dextrine und die lösliche Maltose, die alle Wärme zur Auflösung verbrauchen. Da die Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, gegenüber der Stärke, $C_{12}H_{20}O_{10}$, chemisch gebundenes Wasser enthält, in Lösung auch noch 1 Mol. Krystallwasser, so muss bei der Maltosebildung Wärme frei werden, gerade so, wie bei der Umwandlung von Rohrzucker in Invertzucker, welche Umwandlung Kunkel (Arch. f. Physiol. **20**. 509) jüngst wenigstens von einem minimalen Auftreten von Wärme begleitet fand. Die bei der Kleisterverdauung beobachtete Wärmetönung ist demnach höchst wahrscheinlich eine Differenz aus dem Verbrauche bei der Lösung und dem Freiwerden bei der Wasserbindung. Quantitativ genau, was zum einen, was zum anderen Processe gehört, wird sich auch hier vorläufig noch nicht feststellen lassen, denn man kennt 1. weder die Mengen Maltose u. Dextrin, welche die Gewichtseinheit Stärke liefert, noch 2. die Molekularformel der Stärke. Nicht einmal die empirische Stärkeformel ist mit voller Sicherheit festgestellt, da nach den Titrirungen von Sachsse die übliche Formel, $(C_6H_{10}O_5)_n$ zu verwerfen ist, die grösste Annäherung vielmehr zu $C_{36}H_{62}O_{31}$ stattfindet, was gleich ist $(C_6H_{10}O_5)_6 + H_2O$. (Pflüger's Arch. **22**. 111—25. Ende Juni. Graz.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Zusammensetzung des Weldon-Schlammes. Streit zwischen Jul. Post und G. Lunge. (Pol. J. **236**. 225—37. Anfang Mai.)

Ueber den Glycerinkitt, von Theodor Morawski. Durch Verreiben von Bleiglätte m. Glycerin erhielt Hirzel (1869) eine bald erhärtende Masse, welche er als Kitt für Gefässe u.

Benzol, ätherischen Oelen u. dgl. geeignet fand. POLLACK (1869) empfahl dieselbe Masse als haltbaren Kitt für Stein- und Eisenverbindungen. Er giebt an, der Kitt erhärte schnell und sei deshalb rasch zu verbrauchen. Nach seinen Mittheilungen eignet sich der Kitt auch zum Dichten von Eisen auf Eisen, zum Verkitten von Steinarbeiten und zum Verkitten von Eisen in Stein. Der Kitt sei ferner dadurch ausgezeichnet, dass er nur von starken Säuren angegriffen werde. Die Haltbarkeit des Kittes sei endlich um so grösser, je mehr Wasser die Bleiglätte aufsaugt; bei mehr trockener Bleiglätte bindet er nicht so gut. Weitere Angaben liegen noch vor von C. ROST (1870), welcher hervorhebt, dass der Kitt haltbar sei gegen concentrirte und auch verdünnte Säuren, gegen alkalische Laugen, Aether, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, und schliesslich erwähnt, dass die aus Bleioxyd und Glycerin erzeugte erhärtende Masse auch zum Unterguss beim Fundamentiren von Dampf- und anderen Maschinen verwendbar sei. Berücksichtigt man nun die Bestandtheile, aus welchen der Glycerinkitt zusammengesetzt ist, so muss zunächst das Verhalten gegen Säuren auffallen, wie es in den erwähnten Mittheilungen angegeben wird; diesbezüglich besteht auch keine Uebereinstimmung zwischen den Beobachtungen POLLACK's und jenen von ROST. Einestheils um dieses bemerkenswerthe Verhalten des aus Bleioxyd und Glycerin gebildeten Erhärtungsproductes aufzuklären, dann aber anderentheils die eigentliche Ursache der Erhärtung aufzusuchen, unternahm ich es, den Glycerinkitt einer näheren Untersuchung zu unterziehen. Es war aber noch ein dritter Grund, der mich veranlasste, die eben angedeutete Aufgabe zu verfolgen; denn da es von vorn herein wahrscheinlich war, dass bei der Erhärtung dieses Kittes die Bildung einer Bleiverbindung des Glycerins eintrete, stand zu erwarten, dass im Verlaufe dieser Untersuchung unsere Kenntnisse über die Metallverbindungen des Glycerins erweitert werden möchten. Die Vermuthung, dass der Erhärtungsprocess zu erklären sei durch die Bildung einer salzartigen Verbindung des Glycerins mit dem Blei hat sich vollkommen bestätigt. Unter verschiedenen Umständen wurde ein in feinen Nadeln krystallisirendes Glycerid des Bleies von der Formel $C_3H_6PbO_3$ erhalten, welches einfach als „Bleiglycerid“ fortan bezeichnet werden soll und auch unmittelbar durch die Wechselwirkung von Bleioxyd und Glycerin entsteht — unter denselben Verhältnissen, wie sie beim Erhärten des Glycerinkittes stattfinden. Auf die Bildung dieser krystallisirten Verbindung also ist die Erhärtung des Glycerinkittes zurückzuführen und der chemische Vorgang durch folgende Gleichung dargestellt: $C_3H_8O_3 + PbO = C_3H_6PbO_3 + H_2O$. Wenn man die Bruchfläche der erhärteten Masse mit der Loupe aufmerksam betrachtet, so zeigen sich sehr deutlich Theile von unveränderter Bleiglätte, welche unter einander durch eine weisse harte Masse verkittet sind. Nicht bei allen Mischungsverhältnissen aber ist dies gleich auffallend; bei geringem Glycerinzusatze zum Anmachen der Masse, lässt sich diese Erscheinung am leichtesten beobachten. Um nun Reste unveränderter Bleiglätte zu vermeiden und das erwähnte Glycerid rein darzustellen, wurde äusserst fein gepulverte Glätte mit einem grossen Ueberschusse von Glycerin von 1,24 spec. Gew. zusammengebracht. Bei längerem Stehen war die Oberfläche der Bleiglätte weiss geworden und die Glätte, die sich natürlich absetzte, zu einer festen Masse zusammengebacken. Lässt man eine solche Masse lange Zeit stehen, so wird dieselbe durch allmälige Einwirkung des Glycerins mit der Zeit durchscheinend. Zertheilt man etwas davon vorsichtig auf einem Gläschen mit Wasser, so kann man bei starker Vergrösserung deutlich erkennen, dass die weisse Masse aus äusserst feinen Nädelchen zusammengesetzt ist, aber immer noch unverändertes Bleioxyd einschliesst. Rascher als bei gewöhnlicher Temperatur findet die Einwirkung unter Erwärmen statt, und durch lange fortgesetztes Erhitzen auf dem Wasserbade wurde aus Bleiglätte unter Zusatz von grösseren Mengen Glycerin endlich eine Substanz erhalten, welche unter dem Mikroskope keine unveränderte Bleiglätte mehr zeigte und ausschliesslich aus weissen Nädelchen bestand. Dabei wurde die Umsetzung noch in der Weise gefördert, dass das Erhitzen in einer Reibschale vorgenommen und von Zeit zu Zeit die Masse mit einem Pistill zerrieben wurde, um neue Oberflächen des Bleioxydes blosszulegen. Derart erhaltene Substanz wurde möglichst rasch mit kaltem Wasser ausgewaschen, an der Luft und dann bei 100° getrocknet. Die Analyse führte zu der Formel $C_3H_6PbO_3$.

Da es nun auf dem eben beschriebenen Wege ziemlich umständlich ist, diese neue Verbindung rein darzustellen, so wurde versucht, dies in bequemerer Weise zu erzielen. Durch Verdünnen des Glycerins mit dem gleichen Volumen Wasser und Kochen mit Bleiglätte entsteht wohl die Verbindung ziemlich rasch, besser noch mit Bleioxyd, welches aus Bleiweiss durch Erhitzen erzeugt wurde; allein die völlige Beseitigung unveränderten Bleioxydes hat auch hier Schwierigkeiten. Es konnte nun sein, dass im überschüssigen Glycerin die Verbindung in grösserer Menge löslich sei. Um dies zu prüfen, wurde die Flüssigkeit, welche reichlich die weissen Nadeln enthält, abfiltrirt und erkalten gelassen. Das Filtrat schied keine Kryställchen aus und enthielt überhaupt keine sehr bedeutenden Mengen von Bleioxyd gelöst. Somit war auch dieser Weg nicht verwendbar, um zu grösseren Mengen der reinen Verbindung zu gelangen. Die günstigste Methode, durch welche man leicht und schnell grössere Mengen der Verbindung ganz rein erhalten kann, beruht auf der Anwendung einer Lösung von Bleioxydkali. Unter der Voraussetzung, dass die Lösung von Bleioxyd in Kalilauge gelöstes Bleioxyd an Glycerin übertragen könne, wurde eine Kalilauge von 1,1 Dichte zuerst mit Bleioxyd gesättigt und die geklärte Lösung mit dem halben Volumen Glycerin versetzt. Erhitzt man nun zum Kochen, so werden bedeutende Mengen von Bleioxyd, die man in kleinen Partien einträgt, rasch gelöst. Beobachtet man, dass sich das Bleioxyd schon schwer löst, so muss man schnell vom ungelösten Bleioxyd abfiltriren. In manchen Fällen scheidet sich beim Filtriren

schon eine weisse breiige, aus Krystallnädelchen bestehende Masse auf dem Filter aus; in anderen Fällen beginnt die Krystallisation nach kurzer Zeit im Filtrate. Es kommt aber auch vor, dass das Auskrystallisiren der Verbindung aus dem Filtrate selbst nach 1 bis 2 Tagen nicht eintritt; wirft man dann kleine Mengen der Verbindung von früherer Bereitung in die Flüssigkeit, so erfolgt bald die Ausscheidung von Krystallen. Die ausgeschiedenen Krystallmassen bilden oft harte, feste Krusten; zumeist aber findet die Ausscheidung in Form eines lockeren Haufwerkes von Nadeln statt. Vermehrt sich die Ausscheidung nicht mehr, so filtrirt man möglichst rasch ab. Wäscht man dann mit Wasser aus, so kann man mit einem Curcumapapier den Augenblick ermitteln, wo die alkalische Reaction des Waschwassers aufhört und das Product ausgewaschen ist. Unmittelbar nach der Feststellung, dass Curcumapapier nicht mehr gebräunt wird, beobachtet man im Trichterrohr weisse Schlieren, die Oberfläche wird eigenthümlich seidenglänzend, es tritt der Beginn einer Zersetzung ein. Vortheilhafter ist es deshalb, anstatt mit Wasser mit einem Gemische gleicher Theile Wasser und Alkohol auszuwaschen. So bereitete Substanz wurde zuerst an der Luft getrocknet. Ueber Schwefelsäure trat dann kein Gewichtsverlust ein. Beim Trocknen bei 100° trat eine kleine Gewichtsabnahme ein, die aber nur mechanisch anhaftenden Wasserresten zuzuschreiben ist, da der Gewichtsverlust höchstens 0,1 bis 0,2 p. c. betrug. Nach dem Trocknen stellt die Substanz meist eine lockere weisse Masse dar, die sich schwer pulvern lässt, da sie aus einem Filzwerke feiner weicher Nadeln besteht. Die bei 100° getrocknete Substanz erwies sich der Zusammensetzung nach gleich mit der unmittelbar aus Bleioxyd und Glycerin erhaltenen.

Die Verbindung entsteht auch, wenn man Bleiessig mit Glycerin versetzt und unter Zusatz von Glätte kocht. Nach längerem Kochen wird abfiltrirt, und zur erkalteten Flüssigkeit werden einige Kryställchen der Verbindung von früherer Bereitung gegeben. Allmälig scheidet sich eine Krystallisation des Glycerides aus, welche sehr stark an den Wänden haftet. Die Menge ist keine sehr bedeutende, die Methode also auch nicht so vortheilhaft wie jene mit Bleioxydkali. Mittels der Bleioxydkali-Lösung wurden nun grössere Mengen des Bleiglycerides hergestellt, um die Eigenschaften desselben ermitteln zu können. Erwärmt man die Substanz über 100° hinaus, so beobachtet man ohne merkliche Gewichtsabnahme gegen 130° eine braungelbe Verfärbung der Masse. Auch bei 180° ist die Veränderung durch Wärme noch höchst unbedeutend. Bei 200 bis 210° findet aber eine tiefer greifende Zersetzung statt, indem die Masse bei längerem Verweilen bei dieser Temperatur verkohlt. Auch compacte Stücke der erhärteten Kittmasse wurden bei dieser Temperatur, durch die Masse, bis in den Kern verkohlt. An einer Stelle, bis zur Entzündung erhitzt, verglimmt das reine Bleiglycerid ziemlich vollständig. In den meisten Beziehungen erwies sich die Verbindung als sehr zerleglicher Natur. Schon durch Kochen mit Wasser lässt sie sich vollständig zersetzen, indem das Glycerin sich löst und das Bleioxyd ungelöst zurückbleibt. Zur vollständigen Zerlegung ist aber vielstündiges Kochen mit Wasser erforderlich. Einer feuchten Kohlensäure-Atmosphäre ausgesetzt, findet rasche Aufnahme von Kohlensäure statt. Eine fein gepulverte Substanz, welche 2 Tage unter einer Glocke mit feuchter Kohlensäure in Berührung war, hatte schon an 4 p. c. Kohlensäure aufgenommen. In verdünnter Essigsäure löst sich die Verbindung leicht, indem sich Bleiacetat bildet. In Kalilauge ist sie gleichfalls löslich, insbesondere beim Erwärmen. Wenn aber dann die Lösung auskühlt, so scheidet die Verbindung sich nicht wieder aus, sie wurde durch die Kalilauge verändert. Um nun auch die Wirkung verschiedener Reagentien auf die Kittmasse kennen zu lernen, wurden aus Glycerinkitt kleine Parallelepipede von ziemlich übereinstimmender Grösse, etwa 3 mm dick, hergestellt und in Proberöhren mit verschiedenen Reagentien zusammengebracht. Nach etwa 3stündiger Einwirkungsdauer wurden die einzelnen Proben untersucht und folgende Ergebnisse beobachtet: In Essigsäure löst sich der Kitt leicht, sowohl in concentrirter, als auch in verdünnter. In concentrirter Salpetersäure hält sich der Kitt fast unverändert, während er von verdünnter Säure (1 : 4) leicht zersetzt wird. Im ersteren Falle ist es gewiss die Unlöslichkeit des oberflächlich gebildeten Bleinitrates in concentrirter Salpetersäure, durch welche die Einwirkung der Salpetersäure gehindert wird. In concentrirter Schwefelsäure findet ein Loslösen von Theilchen von der Oberfläche aus statt; jedoch ist die Einwirkung eine langsame. Bei verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) verlief dieselbe etwas rascher. Ein Kitt, der unter Zusatz von Wasser zum Glycerin (3 Th. Wasser, 5 Th. Glycerin) erzeugt wurde, zeigte in concentrirter Schwefelsäure eine raschere Veränderung als ein solcher, welcher ohne Wasserzusatz bereitet wurde. Concentrirte sowie verdünnte Salzsäure zeigen eine geringere Wirkung auf den Kitt; derselbe zeigt sich, auf einer Bruchfläche betrachtet, nur ganz oberflächlich verändert und hat von seiner Festigkeit fast gar nichts eingebüsst. Kalilauge greift den Kitt merklich an und war eine beträchtliche Menge von Bleioxyd in der angegebenen Zeit von der Kittmasse losgelöst. Wässeriges Ammoniak hatte eine kaum merkliche oberflächliche Einwirkung. Um endlich die Verhältnisse kennen zu lernen, unter welchen das Erhärten des Glycerinkittes am vortheilhaftesten stattfindet, wurden Versuche ausgeführt, bei welchen einestheils die zum Erhärten erforderliche Zeit ins Auge gefasst, anderentheils angestrebt wurde, den Grad der Festigkeit der erhärteten Massen festzustellen. Zu letzterem Zwecke wurden verschiedene Massen bereitet unter Anwendung wechselnder Mengen von Glycerin, welches entweder in der ursprünglichen Concentration oder mit bestimmten Mengen von Wasser verdünnt zur Anwendung kam. Den erhärteten Massen wurde gleiche Form und Grösse ertheilt (Parallelepipede von 25 mm Länge, 11 mm Breite und 3 mm Dicke) und mit diesen kleinen Probekörperchen Versuche auf relative Festigkeit vorgenommen, indem sie, flach auf beiden Enden frei aufliegend, in der Mi-

bis zum Abbrechen belastet wurden. Dürfen diese Versuche nun auch keinen Anspruch auf Genauigkeit machen, so wurde doch durch dieselben festgestellt, bei welchen Mengenverhältnissen der zum Kitte benutzten Substanzen die festeste Masse entsteht. Die nahe Uebereinstimmung, welche bei Wiederholung der Versuche unter gleichen Umständen erhalten wurde, sowie die Regelmässigkeit der Resultate sind die Gründe, weshalb diese Versuche hier beschrieben werden. [Mit gleichzeitiger Rücksichtnahme auf die Zeit des Erhärtens ergiebt sich aus den angestellten Versuchen die beigegebene tabellarische Uebersicht.]

Nr.	Verdünnung des Glycerins nach Volumen Glycerin : Wass.	Zu 50 g Bleioxyd	Verhalten beim Erhärten	Das Abbrechen der Probekörperchen erfolgte bei einer Belastung von
1	10 : 60	6 ccm	Giebt schon keine gut erhärtende Masse mehr, kaum cohärent	—
2	10 : 40	6	Etwas härter, aber leicht zwischen den Fingern zu zerdrücken	—
3	10 : 30	6	Deutlich härter als 2, aber noch nicht befriedigend	—
4	10 : 20	6	Lässt sich auch noch leicht schneiden nach mehrtägigem Stehen	550 g nach 4 Tagen
5	10 : 10	7	Fester als 4, aber weniger als 6	—
6	10 : 10	5	Deutl. fester als 5, in Blättchenform schwach klingend, bald anziehend, schwer zu mischen	—
7	10 : 6	6	Ziemlich hart, zeigt schon einen scharfen Schnitt	800 g nach 4 Tagen
8	10 : 4	5	In 10 Min. erhärtet. Nach 2 Stunden sehr fest. Schwer anzumachen	1700 g nach 4 Tagen
9	10 : 4	6	Nach 2 Stunden fester als jede andere Masse; erhärtet ebenso rasch	2020 g nach 4 Tagen
10	10 : 4	7	In 10 Min. zähe, bindend und nach 2 Stdn. sehr fest	1550 g nach 4 Tagen
11	Concentrirtes Glycerin	7,5	Nach 3 Stdn. noch nicht gut erhärtet; wird aber in einigen Tagen ziemlich hart	1110 g nach 4 Tagen
12		7	Verhält sich fast wie 11	1020 g nach 3 Tagen 1750 g nach 6 Tagen
13		6	Erhärtet in kürzerer Zeit als 12 und wird fester	1540 g nach 3 Tagen
14		5	Erscheint schon nach 2 Min. eigenthümlich zähe und wird in 20 bis 30 Min. fest	2070 g nach 3 Tagen 3080 g nach 6 Tagen

Da beim Erhärten der Masse nach dem früher angedeuteten chemischen Processe Wasser ausgeschieden wird, so wurde versucht, ob ein Zusatz von Gyps im gebrannten Zustande günstig einwirke. 50 g Glätte wurden mit 5 g Gyps verrieben und mit 7,5 ccm Glycerin angemacht. Die Masse erhärtete etwas schneller als die Probe 11, zeigte aber nahezu dieselbe Festigkeit wie diese (1050 g nach 4 Tagen). Deshalb wurden weitere Proben unter Zusatz von Gyps nicht vorgenommen.

Fasst man nun die wichtigsten Resultate aus dieser Tabelle zusammen, so ergiebt sich Folgendes: Die grösste Festigkeit wird erzielt, wenn man zu 50 g Bleiglätte 5 ccm Glycerin zusetzt. Nimmt man mehr Glycerin, so erhärtet die Masse viel langsamer und erlangt auch nicht den Grad der Festigkeit, welcher bei dem angeführten Verhältnisse erzielt wird. Sollen aber grössere Mengen des Kittes erzeugt werden, so wird wohl etwas mehr Glycerin zugesetzt werden müssen, um ein bequemes Vermengen zu ermöglichen. Was den Zusatz von Wasser betrifft, so wurde als das günstigste Verhältniss ermittelt, auf 5 Vol. Glycerin nur 2 Vol. Wasser zu nehmen. Von dieser Flüssigkeit giebt man dann vortheilhaft zu 50 g Bleiglätte 6 ccm. Diese Masse ist deshalb interessant, weil sie binnen kürzester Zeit eine grosse Festigkeit erlangt. Nach 10 Minuten hat sie schon eine bedeutende Härte, und nach 2 Stunden ist sie fester als Glycerinkitt, welcher nach irgend anderen Verhältnissen hergestellt wurde. Im Verlaufe von einigen Tagen überholt aber die nach dem ersten Verhältnisse ohne Wasserzusatz bereitete Masse die (nach Versuch 9) mit Wasser angemachte in Bezug auf Festigkeit noch bedeutend. Wenn es sich aber darum handelt, eine Masse herzustellen, die rasch erhärten und dabei doch bedeutende Festigkeit erlangen soll, so empfiehlt es sich, nach obigem Verhältnisse dem Glycerin Wasser zuzusetzen.

Zum Schlusse sei mir gestattet, nochmals auf die Verbindung zurückzukommen, durch deren Bildung die Erhärtung des Glycerinkittes erklärt wurde. So wie es gelang, dieses Glycerid durch Einwirkung von Bleioxydkali auf Bleioxyd und Glycerin darzustellen, so dürfte es auch gelingen, mittels anderer alkalischer Lösungen von Metalloxyden auf neue Glyceride der Metalle zu kommen, und ich möchte jetzt schon mittheilen, dass ich derartige Versuche bereits in Angriff nahm. (Polyt. Journ. **235**. 213—19. Anf. Februar. Vom Vf. eingesandt.)

Ueber die allmälige Trübung des Eisenoxalatentwicklers, von J. M. Eder. Beim Mischen von Eisenvitriol- und Kaliumoxalat-Lösung kann ein gelber Niederschlag von oxalsaurem Eisenoxydul entweder sofort oder nach mehreren Minuten, selbst nach mehreren Stunden erfolgen; der Hauptgrund davon ist der grössere oder geringere Mangel an überschüssigem Kaliumoxalat. Das oxalsaure Eisenoxydul-Kali hat allerdings die von Souchay und Lenssen ermittelte Zusammensetzung und Formel $Fe.K_2.(C_2O_4)_2$, wozu noch 1 Mol. oder 2 Mol. Krystallwasser treten. Dieses Salz aber spaltet sich beim Behandeln mit Wasser in unlösliches Ferrooxalat und sich lösendes Kalium-Ferrooxalat und Kaliumoxalat. Um sich ohne Zersetzung zu lösen, muss das Doppelsalz mit einer Kaliumoxalat-Lösung behandelt werden; nur neben überschüssigem Kaliumoxalat bleibt die Lösung klar, ohne sich unter Fällung von Ferrooxalat zu spalten*. Setzt man einer Kaliumoxalat-Lösung so viel Eisenvitriol zu, als für die Bildung des Doppelsalzes berechnet ist, so bleibt die Lösung nicht klar, sondern trübt sich durch Ausscheidung von Ferrooxalat. Um das Ferrooxalat in Lösung zu erhalten, muss also noch überschüssiges Kaliumoxalat vorhanden sein, und zwar um so mehr, je kälter und je verdünnter die Lösung ist. Weder durch Kochen von Kaliumoxalat mit Ferrooxalat, noch nach des Vfs. Methode durch Mischen mit Eisenvitriol bildet alles Kaliumoxalat mit dem Ferrooxalat das Doppelsalz. Nach letzterer Methode kann durch unvorsichtiges Gebahren (Zusatz von zuviel Eisenvitriol) das überschüssige Kaliumoxalat umgesetzt werden: Ueber kurz oder lang fällt dann Ferrooxalat unlöslich aus. Bei der alten Methode des Kochens mit Ferrooxalat ist diese Gelegenheit, Fehler zu machen, allerdings nicht so leicht, um so weniger, als man hier abkühlen und durch mehrere Stunden absetzen lässt; was man mit grösstem Erfolge ja auch bei meinem Entwickler thun und auf diese Weise gewisse Unvorsichtigkeiten etc. ausgleichen kann.

Die Abhülfe gegen allmälige Ausscheidung von Ferrooxalat besteht also in der Vermehrung des Kaliumoxalates. Für gewöhnlich reicht man mit 3 Vol. einer Kaliumoxalatlösung (1 : 4) auf 1 Vol. einer Eisenvitriollösung (1 : 4) aus. Tritt bei diesem Mischungsverhältnisse aber eine Trübung ein, so besteht (reine Chemikalien vorausgesetzt) die einfachste Abhülfe darin, dass man 3 Vol. einer kaltgesättigten Kaliumoxalatlösung (dies ist annähernd 1 : 3) mit 1 Vol. einer Eisenvitriollösung (1 : 4) mischt.

Der zweite Grund der Trübung des Eisenoxalat-Entwicklers besteht in einem zu grossen Säuregehalte der zu mischenden Lösungen. Das neutrale Kaliumoxalat löst reichlich Ferrooxalat auf; das saure Kaliumoxalat dagegen nur wenig. Es genügt, einen normalen klaren Eisenoxalat-Entwickler mit $^1/_2$ p. c. Oxalsäure zu versetzen, um sofort eine reichliche Fällung von unlöslichem gelben Ferrooxalate zu erhalten. Vf. hat die Erfahrung gemacht, dass man zufolge seiner Forderung, den Eisenoxalat-Entwickler sauer zu halten, des Guten zu viel that und z. B. die Eisenvitriollösung zu stark mit Schwefelsäure ansäuerte; in diesem Falle entsteht nach dem Mischen eine Trübung, selbst wenn man sonst die richtigen Mischungsverhältnisse einhält. Auch durch Kochen von Kaliumoxalat mit Ferrooxalat vermag man bei Anwesenheit von zu viel Säure weniger Eisensalz in Lösung zu erhalten; der Praktiker merkt aber nichts davon.

Beim richtigen Manipuliren trübt sich der Entwickler nicht; selbst wenn er dies aber thut, kann er vollständig brauchbar gemacht werden, wenn man ihn nur eben so lange wie den gekochten absetzen lässt. Auch in dem letztgenannten ungünstigen Falle ist der Entwickler noch bequemer. (Phot. Mitth. **17**. 18—21. April. Wien.)

Die Pikrinsäure des Handels und deren Verfälschungen, von Herm. Krätzer. Pikrinsäure muss sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und sehr leicht in Alkohol lösen lassen und bei 122,5°C. schmelzen, sowie, der sorgfältigen Sublimation unterworfen, sich vollständig ohne Rückstand sublimiren lassen. Von den Verfälschungen hat Vf. bei mehreren Sorten Pikrinsäure gefunden: Beimengungen von Oxalsäure, harzartigen Körpern, Kali-, resp. Natronsalpeter und Glaubersalz (schwefelsaurem Natron). Was die Verfälschung mit *Oxalsäure* betrifft, so kann eine solche nur vorliegen, wenn dieselbe in hinreichenden Mengen vorhanden ist, da bei der Fabrication der Pikrinsäure, welche aus Phenol, Indigo, dem Harze der Xanthorrhoea hastilis etc. mittels Salpetersäure dargestellt wird, bei weitgehenden Oxydationsprocessen sich immer mehr oder weniger Oxalsäure mit bildet. Sehr leicht hat Vf. eine solche Verfälschung mittels des Mikroskops

---

* Diese Daten theilt Vf. vorläufig aus einer eingehenden Untersuchung über die Doppelsalze des oxalsauren Eisens, welche er in Gemeinschaft mit Valenta begonnen hat, mit; er behält sich das nähere Studium dieser Verbindungen vor.

gefunden, da Pikrinsäure hellgelbe glänzende Blättchen, Oxalsäure dagegen Prismen darstellt; erhält man jedoch erstere in feinpulverigem Zustande, so reicht das Mikroskop nicht aus und man muss folgendes Mittel anwenden: Man fällt eine mit wenig Ammoniak versetzte Pikrinsäurelösung mit Chlorcalciumlösung; entsteht ein Niederschlag, so liegt eine Verfälschung mit Oxalsäure vor, denn es hat sich oxalsaurer Kalk niedergeschlagen. Diese Probe ist selbst bei kleinen Mengen äusserst scharf und zuverlässig. — *Harzartige Körper* können nicht direct als Verfälschung betrachtet werden, da bei der Bereitung der Säure aus dem oben genannten Harze (Gelbgummi) nach der Stenhouse'schen Methode bei nicht ganz exactem Fabricationsbetriebe Harz der Pikrinsäure imprägnirt bleibt. Da solche Beimengungen in der Färberei betreffs des gelben Farbentones mannigfache Störungen herbeiführen, so muss der Consument, um sich vor Nachtheil zu bewahren, wie folgt verfahren: Die Säure wird in heissem Wasser, dem man $^1/_{2000}$ vom Gewichte der Pikrinsäure chemisch reine Schwefelsäure zugesetzt hat, unter beständigem Umrühren völlig zum Auflösen gebracht. Ist Harz vorhanden, so scheidet sich dieses aus; nunmehr filtrirt man und versetzt nochmals mit Schwefelsäure, wodurch die letzten Spuren des Harzes ausgeschieden werden. Der abermaligen Filtration unterworfen, ist dann die Lösung chemisch rein und kann entweder gelöst oder auskrystallisirt gelassen in der Färberei angewandt werden. Winkler fand durch diese Methode bei verschiedenen Sorten Pikrinsäure 0,01 bis 0,03 p. c. Harz. — Die Verfälschungen mit *Kali-*, resp. *Natronsalpeter* findet man auf verschiedene Arten. Erstens mittels des Mikroskopes, da Kalisalpeter in langen, gefurchten, weissen, rhombischen Prismen, Natronsalpeter in kleinen Kryställchen erscheint. Zweitens mittels der Probe des blauen Cobaltglases; wo Kalisalpeter vorhanden ist, färbt Pikrinsäure, in die nicht leuchtende Gasflamme gehalten, dieselbe violet; wo Natronsalpeter vorhanden, gelb. Drittens, und dies ist die untrüglichste Probe, findet man diese Verfälschungen dadurch, dass man Pikrinsäure in ein Reagensgläschen bringt und absoluten Alkohol hinzufügt. Beim Schütteln und schwachen Erwärmen löst sich die Pikrinsäure, die Salpeterarten dagegen nicht. — Die vierte Art der Verfälschung mit *Glaubersalz* kann man sehr leicht nach dem Ansäuern der Lösung mittels Salzsäure durch Chlorbariumlösung finden. (Koller's neueste Erfindung; Polyt. Notizblatt **35.** 120 bis 122. April.)

Das Paraffin als Schutzmittel für Holz, Metalle etc. gegen die Einwirkung von Feuchtigkeit, Säuren und Alkalien, von Schaal. Die zu imprägnirenden Holzgefässe müssen durch 14tägiges bis 3wöchentliches Stehenlassen an warmer u. trockner Luft gehörig austrocknen, damit das Holz befähigt wird, die Paraffinlösung in die Poren einzusaugen. Die *Darstellung der Paraffinlösung* geschieht auf folgende Weise: Ein Theil Paraffin wird in einem geräumigen Metallgefässe auf mässigem Feuer unter Umrühren geschmolzen, der Kessel vom Feuer genommen, in's Freie getragen und so lange gerührt, bis die Masse eben anfängt, am Rande zu erstarren, sodann ungefähr 6 Thle. Petroläther oder auch Schwefelkohlenstoff zugegossen und bis zur Lösung gerührt. Die Lösung bringt man nun in gut verschliessbare Gefässe oder verwendet sie sofort. Bei Herstellung dieser Paraffinlösung ist grosse Vorsicht nöthig, da sowohl das Paraffin, als besonders der Petroläther und Schwefelkohlenstoff äusserst brennbar sind u. auch schon der Dampf der beiden letzterwähnten Lösungsmittel mit Luft gemischt zu gefährlichen Explosionen Veranlassung geben kann. Es sind deshalb diese Stoffe in einem kühlen Raume, fern von Licht und Feuer, und gut verstopft, aufzubewahren. Holz tränkt man am besten damit bei trockner und warmer Witterung, da so das Holz rascher trocknet und auch weniger Lösungsmittel nöthig ist. Im Winter reichen 6 Theile Lösungsmittel meist nicht aus. Es wechselt dies mit der Qualität des Paraffins u. mit der Temperatur; schwer schmelzbares Paraffin ist besser, aber auch schwerer löslich als leicht schmelzbares. Leicht zugängliche Gefässe, wie Bottiche, Kübel, Waschzuber etc. werden einfach im Freien mit einem Pinsel oder einer Bürste so lange mit der Lösung angestrichen, als das Holz im Stande ist, die Lösung einzusaugen.

Die Lösungsmittel verdampfen sehr rasch unter Hinterlassung des Paraffins, so dass 2 bis 3 Anstriche nach einander gemacht werden können. Will man es ganz gut machen, so lässt man das Gefäss einen Tag stehen und macht dann noch einen Anstrich.

Für Gefässe, in denen mit Dampf gekocht wurde, gab Vf. nach einigen Tagen noch einen Anstrich mit Leinölfirniss, weil der Schmelzpunkt des Paraffins unter dem Siedepunkte des Wassers liegt und es so mit der Zeit wieder vom Wasser aus den Poren verdrängt wird. Anstatt mit Leinölfirniss kann man die gut abgeriebenen Gefässe auch mit einer verdünnten Wasserglaslösung anstreichen, trocknen lassen und nun mit verdünnter Salzsäure abwaschen. Die hierbei gebildete Kieselsäure verstopft die Poren äusserlich und giebt dem Paraffin einen Schutz gegen das heisse Wasser. Bei Gefässen, welche nur bei mässiger Wärme oder kalt gebraucht werden, genügt der Anstrich mit Paraffin vollständig. Das Paraffin löst sich kaum in verdünntem Alkohol, ist nicht giftig und wird ohne Zweifel auch mit Vortheil zu Gefässen für Getränke zu benutzen sein. (Gewerbeblatt aus Württemb. 1880. 137; Pol. Notizbl. **35.** 115—18. April.)

Wiedergewinnung des Silbers aus Emulsionen, von W. Abney. Da sowohl das Collodium als die Gelatine die Eigenschaft haben, das fein zertheilte Bromsilber in Suspension zu halten, so kann man einen Niederschlag daraus auf gewöhnliche Weise nicht gewinnen, nicht einmal durch Abfiltriren. Unbrauchbar gewordene Collodium- und Gelatine-Emulsionen oder Reste da-

von könnte man nun in der Weise behandeln, dass man sie verbrennt und die Asche mit den übrigen Rückständen zusammen behandelt. Ein besseres Verfahren, bei dem man keinen Schmelzofen gebraucht, ist folgendes: Die Emulsionsreste und Häute werden in eine Kochflasche oder Schale gethan nebst einer conc. Lösung von kaustischem Kali oder Natron. Man erhitzt langsam bis zum Sieden, wobei man Acht haben muss, dass es nicht überkocht, wozu es grosse Neigung hat. Die Flüssigkeit wird zuerst dunkelbraun und nachher ganz schwarz. Nach etwa viertelstündigem Kochen hat sich Collodium, Gelatine, Haut etc. aufgelöst und das Bromsilber ist verschwunden. Die Flüssigkeit hat dadurch ihren dickflüssigen Charakter verloren und ist nicht mehr im Stande, das Silber suspendirt zu halten. Das Ganze wird durch Papier filtrirt und die durchlaufende Flüssigkeit muss farblos sein. Anfangs ist sie dies in der Regel nicht, daher giesst man das zuerst Durchgelaufene wieder auf und wiederholt das, bis es anfängt, farblos zu laufen, das folgende läuft dann auch farblos. Hat die Sache keine Eile, so kann man auch die Flüssigkeit stehen lassen, bis sie sich abgesetzt hat; das Klare giesst man dann ab und filtrirt nur das übrigbleibende Trübe. Was im Filter bleibt, ist metallisches Silber nebst etwas organischen Substanzen. Man wäscht, indem man öfter frisches Wasser auf das Filter giesst, und bringt dann den Niederschlag in einen kleinen Tiegel, den man über einer Gasflamme erhitzt, bis alles Organische verbrannt ist. Das übrigbleibende metallische Silber löst man in Salpetersäure auf und macht Höllenstein daraus, oder man wäscht das Silber gar nicht, löst es in Salpetersäure auf, schlägt es als Chlorsilber nieder u. bringt es zu den übrigen Rückständen. Wie man sieht, ist das Verfahren durchaus rationell. Collodium, Gelatine, kaustisches Natron und Bromsilber bilden ein Gemisch von organischen Körpern, Alkali und Metallsalz, woraus sich das Silber metallisch ausscheidet. (Photogr. Mitth. **17.** 45. Mai.)

Patente: C. Komorek, Oberhausen. *Darstellung von Zinkweiss.* Erhitzen bis nahe zum Sieden, Ausgiessen in den Converter, Durchblasen von Luft. (D. P. 10079 v. 6. Jan. 1880.) — Ferd. Kopfer, *Bereitung von Chlorkalk.* Ausstreuen des Kalkhydrates durch eine Centrifuge in die Chlorkammer. (D. P. 9398 vom 7. Nov. 1879.) — G. J. Lewis, *Darstellung von Bleiweiss.* Sublimation von Bleiglanz und Mischen der Dämpfe mit heisser Luft. (D. P. 10061 vom 26. October 1879.) — Hans Peter Lorenzen, Friedrichstadt. Apparat *zur Gewinnung von Ammoniak bei der Darstellung der Knochenkohle.* Leitung der Verbrennungs- und Destillationsgase über glühenden Kalk, wobei die N-haltigen Producte in H_3N übergeführt werden; Leitung durch eine Condensationskammer und schliesslich einen Absorptionsthurm. (D. P. 9989 v. 21. Nov. 1879.) — J. Fr. Nep. Macay, Charapoto, Ecuador. *Gleichzeitige Gewinnung von Eisenoxyd und Kupferchlorid.* Eine Lösung von Eisenchlorid wird mit Kupferoxychlorid unter Luftzutritt zum Sieden erhitzt. Das Eisenchlorid kann durch Eisensulfat und Chlornatrium ersetzt werden. (D. P. 9565 vom 20. Nov. 1879; Ber. Chem. Ges. **13.** 830.) — Fr. W. Marquardt, Hannover. *Darstellung reiner Hefe.* Behandlung der Eiweissstoffe der Malzkeime mit angesäuerter Glykose oder Melasse etc. (D. Pat. 9534 v. 19. Sept. 1879.) — J. C. Martin, Richmond. *Mahlen von Bleiweiss.* Umgebung der Mahlvorrichtung mit einem Mantel etc. (D. P. 10209 v. 21. Sept. 1879.) — Raphael Meldola, Hackney Wieck. *Farbstoffe aus den Sulfonsäuren der Phenole und den Diazosulfonsäuren der Amine.* (E. P. 1864 v. 10. Mai 1879.)

Inhalt: W. Abney, Wiedergewinnung des Silbers aus Emulsionen 527. — W. Balentine, Diazoverb. der Hydrazosulfobenzols. 518. — Berthelot, Bildungswärme der Oxyde des Stickstoffes und des Schwefels 513. — Bornträger, A., Urochloralsäure 520. — Brunnemann, C., Azoxysulfobenzolsäure 517. — Claesson, P., und H. Berg, α-Toluoldisulfos. 515. — Coranda, Verhalten des Ammoniaks im menschlichen Organismus 520. — Danilewsky, und Radenhausen, Constitution der Milch 519. — J. M. Eder, Eisenoxalatentwickler 526. — Jordan, Dibrom- und Tetrabromhydrazosulfobenzols. 518. — Kelbe, W., Neues Cymol 515. — Komorek, Darstellung von Zinkweiss 528. — Kopfer, F., Bereitung von Chlorkalk 528. — Krätzer, H., Pikrinsäure des Handels 526. — G. J. Lewis, Darstellung von Bleiweiss 528. — Lorenzen, H. P., Gewinnung von Ammoniak bei der Darstellung der Knochenkohle 528. — Losanitsch, L. M., Constitution des Tetranitrodiphenylcarbamids 519. — Macay, J. Fr. Nep., Gleichzeitige Gewinnung von Eisenoxyd und Kupferchlorid 528. — Mahrenholz und Gilbert, Azosulfobenzols. 517. — Maly, R., Wärmetönung bei der Verdauung 520. — Marquard, Fr. W., Darstellung reiner Bierhefe 528. — Martin, J. C., Mahlen von Bleiweiss 528. — Meldola, R. Farbstoffe aus den Sulfosäuren der Phenole und den Diazosulfons. der Amine 528. — Meyer, R. v., Wirkung der Salicyls. 515. — Morawski, Th., Glycerinkitt 523. — Otto, Rob., Aromatische Mercaptane 519. — Otto, Rob., u. R. Lüders, Schwefelhaltige Benzylverbindungen 519. — Rechenberg, C. v., Verbrennungswärme organ. Körper 514. — Salomon, G., Hypoxanthin aus Eiweiss 520. — Schaal, Paraffin als Schutzmittel für Holz, Metalle etc. 527. — Speck, Einfluss des Lichtes auf den Stoffwechsel 519. — Stenhouse, J., und Ch. E. Groves, Orcinderivate 515; Betaorcin und seine Derivate 517. — Zusammensetzung des Weldon-Schlammes 523.

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

No. 34. **Chemisches Central-Blatt.** 25. August 1880.

SEP 11 1880

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

Th. Schlösing, Ueber die *Constanz des Kohlensäuregehaltes der Luft.* Man kann zwei Arten von Schwankungen im Kohlensäuregehalte der Luft unterscheiden: 1. eine langsame Variation des mittleren Gehaltes der ganzen Atmosphäre, herrührend von der Ungleichartigkeit der Phänomene, durch welche die Kohlensäure producirt und consumirt wird; sie lässt sich nur durch sehr lange fortgesetzte, nach derselben Methode ausgeführte Bestimmungen constatiren; und 2. locale Variationen von kurzer Periode. Bezüglich der ersteren ist es sicher, dass die Ursachen der Erzeugung und des Verbrauches der CO_2 bedeutenden Veränderungen unterliegen, da sowohl die Vegetation als die langsame Verbrennung der organischen Körper in ihrer Intensität von der Temperatur abhängig sind. Aber abgesehen davon, dass sich diese Variationen auf beiden Halbkugeln im umgekehrten Sinne vollziehen, so existirt zu ihrer Ausgleichung ausser den Winden ein mächtiger Regulator: das Meer.

Der Vf. hat zu wiederholten Malen im Wasser des Canales die Kohlensäure und die Carbonate bestimmt und constant folgendes Resultat erhalten: 1 l Meerwasser enthält 98,3 mg Kohlensäure und eine Menge von Carbonaten, welche äquivalent sind 99,3 mg Schwefelsäureanhydrid. Das Aequivalentverhältniss der Kohlensäure zu den Basen ist 4,47:2,48; hieraus folgt, dass jene zum grösseren Theile zu Dicarbonaten gebunden ist. Verf. hat nun (**72.** 498) gezeigt, dass reines Wasser, welches in Berührung mit einem Erdcarbonate und einer CO_2-haltigen Atmosphäre ist, eine gewisse Menge Dicarbonat löst, welche nach einem mathematischen Gesetze mit der Spannung der CO_2 in der Atmosphäre zunimmt. Bringt man ein neutrales Natron-, Kalk- oder Magnesiasalz in das Wasser, so kann die Menge des gebildeten Dicarbonates verschieden sein von der, welche sich in reinem Wasser bildet; allein sie wächst ebenfalls mit dem CO_2-Gehalte der Luft, und es bildet sich ein Gleichgewicht zwischen beiden. Ein solcher Zustand sucht sich nun ohne Unterlass im Meerwasser herzustellen, welches seit Millionen von Jahren mit der Atmosphäre und den Erdcarbonaten seines Grundes, seiner Küsten und der Flussmündungen in Berührung ist. Er kann aber in absoluter Weise niemals erreicht werden: ein vollständiges Gleichgewicht ist bei der steten Bewegung des Meeres und der Luft unmöglich. Es muss also ein continuirlicher Wechsel zwischen den beiden Mitteln stattfinden: wenn der CO_2-Gehalt der Luft geringer wird, so giebt das Meerwasser CO_2 ab, und neutrales Carbonat wird abgeschieden; steigt er, so tritt CO_2-Absorption und Bildung von Dicarbonat ein. Hierdurch kann das Meer eine regulirende Wirkung auf die Luft ausüben, falls sein Kohlensäuregehalt bedeutend grösser als diejenige Menge ist, welche die Variation der Luft ausmacht. Um zu wissen, ob diese Bedingung erfüllt ist, stellt Vf. folgende Rechnung an.

Man nimmt an, dass das Meer, wenn es über den ganzen Erdball gleichmässig ausgedehnt wäre, eine Tiefe von 1000 m haben würde. Die CO_2-Menge in einem senkrechten Prisma von dieser Höhe und 1 qm Grundfläche ist 98,3 k. Von diesen 98,3 k ist, da sie Dicarbonate bilden, die Hälfte zur Ausübung der regulirenden Wirkung disponibel, die andere Hälfte wird von den Basen zurückgehalten. Nimmt man an, dass unsere Atmosphäre eine gleichmässige Zusammensetzung hat und 0,0003 Vol. CO_2 enthält, so enthält ein verticales Prisma von 1 qm Oberfläche nur 4,7 k CO_2. Demnach hat das Meer 10 Mal

so viel CO_2 zur Verfügung, als die ganze Luft, also noch sehr viel Mal mehr, als die Schwankungen betragen, und somit ist die obige Voraussetzung erfüllt.

Indem Verf. daran erinnert, dass er dem Meere bereits eine regulirende Wirkung auf den Ammoniakgehalt der Luft zugeschrieben hat, erscheint ihm dasselbe als das Reservoir und der Regulator für die Vertheilung der drei wichtigsten Nahrungselemente der Pflanzen. (C. r. **90.** 1410—13. [14.*] Juni.)

J. Reiset, Ueber den *Kohlensäuregehalt der Luft.* Vf. bleibt dabei, dass die Versuche von MONTSOURIS (MARIÉ-DAVY S. 99. 417) nicht genau sind und hält alles darüber Gesagte aufrecht. (C. r. **90.** 1457—59. 21. Juni.)

T. Takamatsu und **Watson Smith,** Ueber die *Pentathionsäure.* Die Vff. haben auf Veranlassung von ROSCOE die Beweise, welche für und gegen die Existenz dieser Säure geltend gemacht worden sind, einer Prüfung unterzogen. WACKENRODER stellte sie zuerst dar durch Leitung von H_2S in eine gesättigte Lösung von schwefliger Säure. SPRING leugnete die Existenz derselben (**79.** 386). STINGL und MORAWSKI widersprachen dem (**79.** 643), ebenso KESSLER (S. 113); doch hielt SPRING seine Ansicht dem gegenüber aufrecht (S. 340). — Die Vff. haben die Resultate von KESSLER bestätigt gefunden, indem sie das Verhalten der Wackenroder'schen Lösung gegen Cyanquecksilber prüften:

$$H_2S_5O_6 + Hg(CN)_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + HgS + 2HCN + 2S.$$

Das Verhältniss des Schwefels in der Schwefelsäure zu dem im H_2S und zu dem freien wurde = 2,01 : 1 : 2,08 gefunden, während Tetrathionsäure 2 : 1 : 1 verlangen würde. Die Vff. haben ferner die Angabe von SPRING geprüft, dass die Wackenroder'sche Lösung durch alkalische Hydrate nicht zersetzt wird, sondern eine Lösung giebt, welche ohne Abscheidung von Schwefel Tetrathionsäure enthält. Sie zeigen, dass eine Zersetzung thatsächlich eintritt, wobei Schwefel abgeschieden wird; doch wird diese Abscheidung maskirt, weil er sofort wieder von der Alkohol-Aether-Lösung gelöst wird. Sie zeigten ferner, dass keine unterschweflige Säure in der Wackenroder'schen Lösung vorhanden ist. Endlich stellten sie sowohl Tetrathion- als auch Pentathionsäure durch Synthese dar, indem sie auf unterschwefligsaures Blei zuerst eine mässig starke Lösung von Jod in Jodwasserstoff einwirken liessen, wobei Tetrathionsäure gebildet wurde, und zweitens das Bleisalz mit einer möglichst concentrirten Lösung behandelten, wobei Pentathionsäure entstand:

$$3PbS_2O_3 + 2HJ + 2J_2 = H_2S_5O_6 + 3PbJ + SO_3.$$

Hieraus schliessen die Vff., dass die Pentathionsäure existirt und empfehlen die letzt genannte Reaction zur *bequemen Darstellung derselben.* Sie hoffen auch einige Pentathionate zu gewinnen, die unter gewöhnlichen Umständen weniger beständig sind, als die freie Säure. Schliesslich stellen sie die Reactionen der Polythionsäuren zusammen; Pentathionsäure ist dadurch charakterisirt, dass sie mit Kali sofort einen Niederschlag von Schwefel (welcher sich beim Stehen allmälig wieder löst) und unmittelbar darnach eine braune Färbung giebt, welche beim Erwärmen mit ammoniakalischem Silbernitrate schwarz wird. (Chem. N. **41.** 290. 25. [17.*] Juni. London, Chem. Soc.)

Lewis T. Wright, *Verbrennungsproducte des Leuchtgases.* (J. Chem. Soc. **37.** 422 bis 424; C.-Bl. 1880. 340.)

Kessler, *Krystallisirtes Kieselfluorwasserstoffhydrat.* Wenn man Kieselfluorwasserstoffsäure, $Fl_4Si + FlH$, auf gewöhnlichem Wege bereitet, ist es nicht möglich, ein concentrirtes Präparat zu erhalten. Vf. erreicht dies dadurch, indem er das Fluorsilicium nicht in Wasser, sondern in *concentrirte* Fluorwasserstoffsäure leitet, wobei sich keine Kieselsäure abscheidet und das überschüssige Gas nicht absorbirt wird. Bei einem Versuche dieser Art beobachtete Vf., dass sich das Gasleitungsrohr sammt der Vorlage plötzlich mit Krystallen erfüllten; die Mutterlauge zeigte 55° B. Diese Krystalle, mehrmals geschmolzen und durch Abkühlung wieder gebildet, sind reines Kieselfluorwasserstoffhydrat; sie sind farblos, schmelzen bei 19°, und zersetzen sich, stärker erhitzt, in Kieselfluorwasserstoff, HFl, Fluorsilicium. Mit Glas in Berührung, entwickeln sie Fluorsilicium, während das Glas angegriffen wird. Die Analyse ergab etwas weniger als 2,5 Mol. Wasser für 1 Mol. Fl_4Si,FlH. (C. r. **90.** 1285—86. [31.*] Mai.)

Albert R. Leeds, Ueber die *Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und Ozon bei Einwirkung von feuchtem Phosphor auf Luft.* Zweck der vorliegenden Notiz ist, durch eine von seiner früher angewendeten völlig abweichenden Methode zu zeigen: 1. dass sowohl Wasserstoffhyperoxyd als auch Ozon bei Einwirkung von Luft auf feuchten Phosphor gebildet werden; 2. dass sie in dieser starken Verdünnung selbst nach längerem Gemischtsein nicht völlig zersetzt werden; 3. dass, wenn der Strom von ozonirter Luft durch eine auf verschiedene Temperaturen erhitzte Röhre geleitet wird, die durch Zersetzung des Wasserstoffhyperoxydes erhaltene Wassermenge mit dem Steigen der Temperatur wächst; 4. dass unter diesen Umständen der Gehalt an Ozon regelmässig abnimmt und bei 200° keine Ozonreaction mehr erhalten wird; 5. dass, wenn man, nachdem dieser Punkt erreicht ist, statt der neutralen, zum Titriren des Ozons verwendeten Lösung von Kaliumjodid (völlig frei von Kaliumjodat), eine mit Schwefelsäure versetzte verwendet, letztere eine langsame Zersetzung erleidet, welche nicht vom Ozon, das durch längeres Behandeln bei einer Temperatur

peratur von 200° vollständig zersetzt ist, herrührt, sondern in der freiwilligen Zerlegung einer angesäuerten Kaliumjodidlösung durch Sauerstoff ihren Ursprung hat. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1066—70. 14. Juni.) Hoboken, Ver.-St.)

Karl Heumann, Zur *Kenntniss einiger Ultramarinverbindungen*. 3. Abh. Die Zusammensetzung reinblauer Ultramarine. (Lieb. Ann. **203**. 174—235. 10. Juni. [2. April.] Zürich.)

4. Organische Chemie.

C. Senhofer und **C. Brunner**, Ueber *directe Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren*. III. Abh.: *Verhalten von Pyrogallussäure und Galluss. zu kohlensaurem Ammon*. Die Vff. stellen aus Pyrogallussäure durch Behandlung mit kohlensaurem Ammon zwei Säuren von den Formeln $C_8H_6O_7$ und $C_7H_6O_6$ dar, geben deren Trennung und Eigenschaften, sowie die Darstellung einiger Salze derselben an. Die erstere, welche sie auch aus Gallussäure darstellen und als *Gallocarbonsäure* bezeichnen, ist in Wasser sehr schwer löslich, giebt meist in Wasser gleichfalls schwer lösliche Salze. Die zweite Säure nennen sie *Pyrogallocarbonsäure*. Dieselbe zeigt mit ihrer Isomeren, der Gallussäure, viele Aehnlichkeit, unterscheidet sich aber von ihr hauptsächlich dadurch, dass sie mit Schwefelsäure kein Condensationsproduct giebt. (Wien. Anz. 1880. 93. [7.*] Mai. Innsbruck.)

A. W. Hofmann, Zur Kenntniss des *Amidophenylmercaptans oder Sulfhydranilins*. Wie sich das Benzenylamidophenylmercaptan (S. 132) nicht nur aus Amidophenylmercaptan, sondern auch aus Phenylbenzamid und Schwefel (S. 131) gewinnen lässt, so bildet sich, wie Vf. zeigt, analog aus *Formanilid* und Schwefel *Methenylamidophenylmercaptan*,

$$\left.\begin{array}{l}C_6H_5\diagdown\\ CHO-\\ H\diagup\end{array}\right.N + S = C_6H_4<^{N}_{S}>CH + H_2O$$

aber nur in äusserst kleiner Menge; der grösste Theil erleidet die Umwandlung, die Vf. früher für das Formamid (**63**. 524) und für das Formanilid (1866) nachgewiesen hat, nämlich im Sinne der Gleichung, $(C_6H_5.CHO.H)N = (C_6H_5.H_2)N + CO$. — *Acetanilid* und Schwefel giebt zwar auch etwas *Aethenylamidodiphenylmercaptan*, aber der grösste Theil erleidet auch hier eine andere Umsetzung (Anilin, Essigsäure etc.), und ausserdem entsteht hierbei ein Product, dessen Analogon beim Formamid nicht auftritt. — Mit dem *Propionylanilid* und *Quintoxylanilid* wurden analoge Resultate erhalten. — *Phenylacetanilid* (aus Anilin und Phenylessigsäure) gab kein analoges Product.

Das soeben erwähnte Zersetzungsproduct des Acetanilids bildet farblose glänzende Krystallblätter, welche bei etwa 300° schmelzen. Es hat die Formel $C_6H_4<^{N}_{S}>C-C<^{N}_{S}>C_6H_4$ und läst sich als ein aus Amidophenylmercaptan und Oxalsäure entstandenes Condensationsproduct betrachten:

$$2C_6H_7NS + C_2H_2O_4 = C_{14}H_8N_2S_2 + 4H_2O;$$

in der That lässt es sich auch aus beiden (unter Zusatz von etwas PCl_3) gewinnen. Statt der Oxalsäure kann man auch Oxalsäureäthyläther nehmen und braucht dann kein PCl_3. Ferner tritt dasselbe Product auf bei der Einwirkung von Cyan auf alkoholisches Amidophenylmercaptan:

$$2C_6H_4<^{NH_2}_{SH} + NC-CN = 2H_3N + C_6H_4<^{N}_{S}>C-C<^{N}_{S}>C_6H_4$$

bei Zersetzung der Methenylbase durch Chlorsenföl (S. 131):

$$C_6H_4<^{N}_{S}>CH + C_6H_4<^{N}_{S}>CCl = C_6H_4<^{N}_{S}>C-C<^{N}_{S}>C_6H_4 + HCl$$

bei Zersetzung des Chlorsenföles durch Zink, und endlich bei Behandlung der Methenylbase mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid.

Dieses *Oxalsäurederivat des Amidophenylmercaptans* zerlegt sich bei 200° mit KHO quantitativ in seine beiden Componenten und giebt HJ (und P), unter Bildung von H_2S, Anilin und die Aethenylbase, was offenbar in zwei Phasen geschieht:

$$\text{I.}\quad C_6H_4<^{N}_{S}>C-C<^{N}_{S}>C_6H_4 + 3HH = C_6H_4<^{NH_2}_{SH} + C_6H_4<^{N}_{S}>C-CH_3$$

$$\text{II.}\quad C_6H_4<^{NH_2}_{SH} + HH = C_6H_5NH_2 + H_2S.$$

Obwohl die Bildung des Oxalsäurederivates aus Acetanilid und Schwefel (ein Process, dessen Mechanismus noch dunkel bleibt) keineswegs eine einfache Sache ist, so bleibt

diese Darstellungsweise wegen der leichten Beschaffung des Ausgangsmaterials immer noch der geeignetste Weg zur *Darstellung des Amidophenylmercaptans* selbst, indem letzteres wie erwähnt sehr glatt durch Kalischmelze des Oxalsäurederivates entsteht. Vf. gewann von dieser Verbindung noch 1. durch Einwirkung von Succinimid ein *Bernsteinsäurederivat*, $C_6H_4<^N_S>C-CH_2-CH_2-C<^N_S>C_6H_4$, welches durch HJ in ähnlicher Weise (wahrscheinlich) wie die Oxalsäureverbindung ein *Quartenylamidophenylmercaptan* und Anilin giebt $C_6H_4<^N_S>C-CH_2-CH_2-C<^N_S>C_6H_4 + 4HH = C_6H_4<^N_S>C-C_3H_7 + C_6H_5NH_2 + H_2J$; 2. durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid oder -chlorid ein *Phtalsäurederivat*, $C_6H_4<^N_S>C-C_6H_4-C<^N_S>C_6H_4$; 3. durch Einwirkung von Chloressigsäure ein *Glykolsäurederivat*, $C_6H_4<^N_S>C-CH_2OH$; 4. durch Einwirkung von Phenylessigsäurechlorid das aus Phenylacetanilid und Schwefel nicht darstellbare (s. o.) *Phenylessigsäurederivat*, $C_6H_4<^N_S>C-CH_2C_6H_5$; und 5. durch Einwirkung von Zimmtsäure das *Zimmtsäurederivat*, $C_6H_4<^N_S>C-CH=CH-C_6H_5$. — Alle diese Verbindungen haben schwach basische Eigenschaften und bilden Salze. Sie bilden sich übrigens auch durch Behandlung des Mercaptans mit den entsprechenden Aldehyden und Nitrilen. Mit Bittermandelöl wurde das mehrfach besprochene *Benzenylamidophenylmercaptan* und mit Salicylaldehyd ein *hydroxylirtes Benzenylamidophenylmercaptan*, $C_6H_4<^N_S>C-C_6H_4OH$ erhalten, welches übrigens in des Vfs. Laboratorium durch **Eduard Schuhwirth** auch noch auf anderem Wege, nämlich durch Einwirkung von Schwefel auf *Phenylsalicylamid* gewonnen worden ist.

Was schliesslich die Einwirkung der Nitrile anlangt, so konnte es nach dem was bei der Behandlung des Amidophenylmercaptans mit Cyangas beobachtet worden kaum zweifelhaft sein, dass sich auch in dieser Reaction die geschwefelten Basen würden gewinnen lassen. In der That wird denn auch bei der Wechselwirkung zwischen salzsaurem Amidophenylmercaptan und Cyankalium, alsbald unter Ammoniakentwickelung die Methenylbase erhalten:

$$C_6H_4<^{NH_2}_{SH} + HCN = C_6H_4<^N_S>CH + NH_3.$$

Die Reaction vollzieht sich schon unter gewöhnlichem Drucke, wenn die wässerigen Lösungen der beiden Körper gelinde mit einander erwärmt werden.

Substituirt man der Blausäure Acetonitril oder Benzonitril, so wird beziehungsweise die Aethenyl- oder Benzenylbase erzeugt. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1223—38. 28. [14.?] Juni. Berlin.)

James H. Stebbins, *Einwirkung von Benzotrichlorid auf primäre Amine*. Gleiche Moleküle von Benzotrichlorid und Paratoluidin wirken unter Salzsäureabspaltung und Wasserdampfbildung (?) auf einander ein, aus dem Reactionsproducte lassen sich durch Alkohol lange, glänzende, weisse Nadeln oder rhombische Prismen vom Schmelzpunkte 155° isoliren; sie scheinen unverändert sublimirbar und sind leicht in Essigsäure, kaum in Wasser oder Salzsäure löslich. In starker Schwefelsäure lösen sie sich unter Salzsäureentwickelung und fallen aus dieser Lösung wahrscheinlich chlorfrei auf Wasserzusatz. Nach Oxydation mit Permanganat erhält man gelbe Nadeln, deren Constitution ebenso wie diejenige der Muttersubstanz durch weitere Versuche aufzuklären bleibt. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1140. 14. Juni.)

J. Cosack, *Derivate der Toluidine*: o- und m-Tolylharnstoff, m-Ditolylharnstoff, substituirte Urethane, substituirte Glykolen, Imidbasen: m-Ditolylamin, Nitrosoparaditolylamin, Acetmetaditolylamin. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1088—92. 14. Juni. Kiel.)

W. H. Perkin, Ueber einige *Oxydationsproducte des p-Toluidins*. Eine Lösung von schwefelsaurem Paratoluidin wurde mit Kaliumdichromatlösung gemischt. Nach 24 Stunden hatte sich ein reichlicher brauner Niederschlag gebildet. Derselbe wurde gewaschen, getrocknet und mit Benzol extrahirt; die orangerothe Lösung hinterliess beim Verdunsten ein rothes Product. Auf ziemlich umständlichem Wege wurde dasselbe durch zahlreiche Krystallisationen in zwei Basen getrennt, von denen die eine weniger löslich ist, als die andere. Jene hat die Formel C_7H_7N, schmilzt bei 216—220°, krystallisirt in schönen rhomboëdrischen granatrothen Krystallen aus Benzol und Aether, löst sich leicht in mit Salzsäure gemischtem Alkohole mit brauner Farbe, welche purpurroth wird; mit concentrirter H_2SO_4 giebt sie eine prächtig blaue Färbung; das Platinsalz wurde analysirt, und darnach muss die Formel $C_{21}H_{21}N_3$ sein. Vf. nennt diese Base *Triparatolylentriamin*. — Die löslichere Base ist $C_{28}H_{27}N_3$; sie entsteht aus jener durch Vertretung von 1 H durch Tolyl und wird deshalb *Tolytriparatolylentriamin* genannt; sie schmilzt bei 175°, löst sich in mit Essigsäure ange-

säuertem Alkohole mit purpurrother Farbe, scheidet sich aus ihrer Aetherlösung in kleinen flachen Prismen aus und bildet leicht zersetzbare Salze. In concentrirter H_2SO_4 löst sie sich mit grau violetter Farbe, welche bald blass gelblich grün wird.

Wurde statt der obigen Chromatlösung eine Lösung von Chromsäure in Eisessig angewendet und das p-Toluidin ebenfalls in Eisessig gelöst, so bildeten sich goldgelbe Nadeln von *p-Azotoluol*, Schmelzp. 143°. (Chem. News **41**. 269. 11. [3.*] Juni. London. Chem. Soc.)

E. Frankland und **D. A. Louis**, Einwirkung von *Zinkäthyl auf Azobenzol*. In ätherischer Lösung beginnt die Einwirkung beider beim Siedepunkte des Aethers unter reichlicher Gasentwickelung, wobei eine gelbliche gelatinöse Masse entsteht; diese entwickelt bei der Zersetzung durch Wasser reichliche Mengen Gas, unter Abscheidung von Zinkhydrat und einem rothbraunen Oele. Ersteres wird durch Natronlauge entfernt, und das Oel gereinigt: es besteht nur aus Anilin. Das während der Reaction entwickelte Gas besteht aus 3 Volumen Aethylen und 1 Volumen Aethan. Aus 80 g Azobenzol wurden 70 g Anilin erhalten. Ausserdem entstehen auch noch einige klebrige höher siedende Producte. (Chem. News **41**. 270. 11. [3.*] Juni. London. Chem. Soc.)

E. Frankland und **J. Castell Evans**, Ueber die *Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzonitril*. Gleiche Volumen beider gaben durch Erhitzen auf 150° in geschlossener Röhre eine braune feste Masse, welche nach der Behandlung mit Alkohol und Salzsäure weisse Nadeln hinterliess, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, schmelzend bei 229°, Analyse $C_{21}H_{15}N_3$. Obige Reaction findet auch unter gewöhnlichem Drucke statt. Die Lösung, welche man aus dem Producte der Einwirkung des Benzonitriles auf Zinkäthyl (nach der Zersetzung mit Alkohol) durch Salzsäure erhält, scheidet beim Stehen grünlich-weisse Krystalle ab, welche sechsseitige Tafeln bilden, die Formel $C_{17}H_{21}N_2Cl$ haben und bei 257° schmelzen. Das Gas, welches bei der Einwirkung des Zinkäthyls entweicht, ist ein Gemenge von gleichen Volumen C_2H_4 und C_2H_6. (Chem. News **41**. 270. 11. [3.*] Juni. London. Chem. Soc.)

E. Frankland und **H. K. Tompkins**, *Einwirkung von Zinkäthyl auf Phenylacetonitril*. Dasselbe wurde durch Digestion von Benzylchlorid mit alkoholischer Cyankaliumlösung bereitet. Bei einer Darstellung im Grossen (2000 g Chlorid) beobachtete man das Auftreten einer Substanz, welche über 300° siedete. Die Destillation wurde unterbrochen und im abgekühlten Rückstande fand man *Tribenzylamin*. Reines Phenylacetonitril konnte nicht gewonnen werden, und deshalb benutzten die Vff. die Fraction 200—230° zu den Reactionen. Diese wurde unter anfänglicher Kühlung mit Zinkäthyl behandelt, und zuletzt erhöhte man die Temperatur auf 130°. Das Product wurde mit Alkohol versetzt und damit extrahirt. Die so erhaltenen Krystalle bestanden aus zwei Substanzen: die eine schmolz bei 170—171° und krystallisirte in seideglänzenden Nadeln; die andere schmolz bei 150° und krystallisirte in Rhomboëdern. Die erste hat die empirische Formel des Phenylacetonitrils, unterscheidet sich davon aber in allen physikalischen Eigenschaften; wahrscheinlich muss die Formel verdreifacht werden, und die Vff. schlagen dafür den Namen *Cyanbenzin* vor; dasselbe ist wenig löslich in heissem Alkohol, leicht löslich in Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Die zweite Substanz hat die Formel $C_{32}H_{27}N_3O$ und ist neutral; die Vff. nennen sie *Benzacin*. In den Mutterlaugen von diesen Körpern ist noch ein höher siedendes Oel enthalten, welches noch nicht rein erhalten werden konnte. (Chem. N. **41**. 291. 25. [17.*] Juni. London, Chem. Soc.)

A. G. Perkin, Ueber die *Einwirkung von Salpetersäure auf p-Ditolylguanidin*. Diese Substanz löst sich in starker Salpetersäure (1,5 spec. Gew.) unter Wärmeentwickelung. Aus dem mit Wasser verdünnten und filtrirten Producte fällt Ammoniak eine neue Base von der Formel $C_{15}H_{15}N_5O_4$. *Dinitrodiparatolylguanidin*, Schmelzp. 205°, löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser, krystallisirt in rothen Prismen. Durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure entsteht eine neue Base, welche näher untersucht wird. Mischt man eine alkoholische Lösung von Ditolylguanidin-Nitrat mit ihrem gleichen Volumen Salpetersäure (1,4 spec. Gew.) und erhitzt bis zur Beendigung der chemischen Reaction, so krystallisiren rosa Nadeln von *Dinitrodiparatolylharnstoff*, Schmelzp. 233°. Wird dieser in Alkohol mit Zinn und Salzsäure erhitzt, so entsteht *Diamidodiparatolylharnstoff* in kleinen Krystallen. — *o-Ditolylguanidin* giebt mit Salpetersäure ebenfalls eine Nitrobase, mit deren Untersuchung der Vf. beschäftigt ist. (Chem. News **41**. 290—91. 25. [17.*] Juni. London, Chem. Soc.)

O. Hesse, Ueber die *Alkaloïde der Ditarinde*. (Lieb. Ann. **203**. 144—69. 10. Juni. [31. März.])

O. Hesse, Ueber die *Rinde von Alstonia spectabilis*, R. Brown. (Lieb. Ann. **203**. 170—173. 10. Juni. [31. März.])

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

William Roberts, *Peptone als Nahrungsmittel*. Seit vielen Jahren beschäftigt man sich in grösseren Laboratorien mit der Nachahmung der Verdauung, doch sind bis dato

die Versuche, Patienten mit künstlich verdauten Nahrungsmitteln zu erhalten, noch sehr im Stadium der Kindheit. Es ist zweifellos, dass man in ausserordentlich vielen Fällen peptonisirte Speisen mit grossem Vortheile verwenden könnte, hätte man für dieselben eine appetitliche, resp. wohlschmeckende Form. — Bei fast allen Versuchen Peptone und peptonisirte Nahrungsmittel darzustellen, befolgte man die gastrische Methode, d. h. den Pepsinprocess mit Unterstützung von Salzsäure. Die auf diese Weise erhaltenen Resultate waren wenig befriedigend. Der Grund davon liegt sehr nahe; denn unterwirft man irgend ein Nahrungsmittel als: Milch, Brod, Fleisch, der künstlichen Verdauung mit Pepsin und Säure, so vernichtet man gleichzeitig dessen angenehmen Geruch und Geschmack und verwandelt es in eine widerliche, selbst vom gesunden Gaumen verabscheute Masse. Der schlechte Geschmack so verdauter Nahrung liegt jedoch nicht in den Peptonen selbst, welche, wenn gereinigt, geruch- und geschmacklos sind, sondern in den verschiedenen Nebenproducten, meist flüchtigen Säuren etc., deren Bildung mit der Verdauung proportional zunimmt. Das unangenehmste Nebenproduct hierbei ist der bittere Geschmack, welcher bei gastrischer Digestion charakteristisch ist. Dieselbe Unannehmlichkeit begleitet die pankreatische Verdauung in den letzten Perioden, doch nicht mit so starker Intensität. Man kann diese Schwierigkeiten vermeiden durch Trennung der Peptone von der ungelösten Masse und Reinigung durch wiederholte Fällung mit absolutem Alkohol. Dieser Process erfordert aber so viel Kosten und Arbeit, dass auf diese Weise Peptone nie eine allgemeine Verbreitung erlangen werden.

Peptonisirte Milch. Seit geraumer Zeit habe ich das Problem in anderer Weise zu lösen versucht. Vergangenes Jahr fand ich, dass Pankreasextract Milch mit Leichtigkeit verdaute, ohne die physikalischen Eigenschaften derselben wesentlich zu ändern. Milch enthält bekanntlich alle zum Aufbau des thierischen Organismus nöthigen Elemente in geeigneter Proportion. Zwei Hauptbestandtheile derselben, Zucker und Fett, erfordern wenig, ja fast gar keine Verdauungsfermente. Es ist daher evident, dass wenn wir den dritten Bestandtheil des Caseïn der Milch peptonisiren können, ohne erhebliche Aenderung des Geruchs und Geschmacks derselben, wir das Problem verdauter Nahrungsmittel fast ganz gelöst hätten.

Man kann die Milch nicht vollkommen peptonisiren, ohne sie als Nahrungsmittel gleichzeitig untauglich zu machen; dieselbe wird aber äusserlich fast nicht verändert, wenn man $^3/_4$ oder $^4/_5$ des Caseïns in Pepton verwandelt. Derartig zubereitete Milch wird man aber mit demselben Vortheil verwenden können, wie complet verdaute. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde durch folgende Versuche erwiesen: Eine Pint (600 g) Milch wurde mit der Hälfte Wasser verdünnt und in einem Becherglase unter Zusatz von 1 Theelöffel voll Liquor pancreaticus und 1,2 g Natriumbicarbonat auf 120° F. erhitzt. Diese Mischung wurde bis zum Ende des Experimentes auf 110° F. erhalten. Nach ungefähr zehn Minuten verdickte sich die Milch, kam zum schwachen Gerinnen, bald darauf aber löste sich sämmtliches Gerinnsel wieder allmälig auf und nach $^1/_2$ Stunde war selbige, unter Annahme eines gelblichen Scheines, wieder so dünn als zuvor. Bei weiterer Einwirkung wurde die Milch wässriger, nahm einen grauen Ton an und wurde succesive bitter und unangenehm. Der Process war vollendet, alles Caseïn war in Pepton verwandelt und zwar in $2^1/_2$ Stunden. Essigsäure, Salpetersäure gaben in diesem Präparate keine Niederschläge. Durch fraktionirte Peptonisirung erhielt Vf. nun fünf verschiedene Grade der Verdauung. Nr. 1 die Originalmischung, Nr. 2 nach einer halben, Nr. 3 nach einer Stunde, Nr. 4 nach 2 Stunden Einwirkung, Nr. 5 nach vollständiger Umsetzung der Milch. Nr. 1, 2 und 3 sind kaum von einander zu unterscheiden, obgleich in Nr. 3 $^3/_4$ des Caseïns peptonisirt ist, während Nr. 4 und 5 etwas den Geschmack, doch nicht das milchige Ansehen verloren haben. Die Serie von Neubildungen hat jedoch beim Schluss des Experimentes ihr Ende noch nicht erreicht, denn nach wenigen Stunden schon wird die Milch wässrig, bitter und Ekel erregend. Es ist daher unerlässlich, beim Schluss des gewünschten Peptonisirungsgrades die Milch sofort aufzukochen, um durch Zerstörung der Fermente die weitere Verdauung zu hemmen. Interessant ist es, dass das meiste Caseïn bald nach Einleitung des Processes verdaut wird, während die letzten Caseïnspuren unverhältnissmässig lange Zeit beanspruchen. In diesem Punkte folgt der Peptonisirungsprocess der allgemeinen Fermentregel, da bekanntlich die Fermentation in dem Grade abnimmt, als die Gährungsproducte zunehmen.

Bei Zubereitung peptonisirter Milch für Kranke hat man besonders zu beachten: Sofortiges Aufkochen der zu ca. $^3/_4$ verdauten Milch. — Das Peptonisirungsvermögen des Pankreasextractes hängt sehr von den begleitenden Nebenumständen ab. Die vier in Rechnung zu ziehenden Hauptfactoren sind: Temperatur, Menge des freien Kalis, Grad der Verdünnung und vor Allem die Menge des zugesetzten Fermentes. Je höher die Temperatur (bis 140° F.), je schneller die Reaction, bei 157—158° wird das Ferment getödtet. Zusatz von 0,2 p. c. Natriumbicarbonat und Verdünnung mit Wasser beschleunigen die Einwirkung wesentlich. In der Praxis ist es daher rathsam, die Milch mit Wasser, Mehl- oder Hafer-

schleim zu verdünnen, wodurch auch das Gerinnungsstadium möglichst umgangen wird, welches den Vorgang verlangsamt.

Bis jetzt ist man leider noch nicht im Stande, Pankreasextract von constanter Stärke herzustellen, da dessen Wirksamkeit sehr verschieden und durch das Alter sehr erhöht wird. Gewöhnlich nahm Vf. einen kleinen Theelöffel voll Extract auf ca. $^1/_4$ Liter Milch, doch mied er das Glycerinextract, da der süsse Geschmack desselben den Patienten oft unangenehm war.

Nach einer grossen Anzahl von Versuchen kann ich zu folgendem Verfahren, peptonisirte Milch zu bereiten, rathen. 600 g Milch werden mit 300 g Wasser verdünnt, auf 150° F. erhitzt, 2 Kaffeelöffel voll Liquor pancreaticus und eine gesättigte Lösung von 1,2 g Natriumbicarbonat zugesetzt. Man digerirt bei dieser Temperatur eine Stunde und kocht alsdann schnell auf. Diese Milch verändert sich nicht weiter und kann ca. 12 Stunden aufbewahrt werden, ohne sich von anderer Milch zu unterscheiden oder zu verderben.

Eine andere Formel, welche kein Thermometer erfordert, ist folgende: Mische $^1/_2$ Liter kalte Milch mit $^1/_4$ Liter gut gekochten, kochenden Haferschleim. Dann mische hinzu 2 Theelöffel voll Liq. pancreat. und 2 Theelöffel voll gesättigte Natriumbicarbonatsolution. Setze den Topf eine Stunde lang an einen sehr warmen Ort und koche alsdann schnell auf. In diesem Falle wirkt das Tyrosin des Pankreasextractes auf die Albuminate der Milch und die Proteïnstoffe des Schleimes; ferner wirkt die Diastase des Extractes auf die Stärke des Schleimes und verwandelt sie in Zucker. Dieses Präparat ähnelt durchaus dem „Liebig'schen Nahrungsmittel für Kinder", in dem aber die Proteïnstoffe und Amylacea verdaut sind. Wie ersichtlich, ist die Darstellung sehr einfach und wird sich dieses Nahrungsmittel deshalb gewiss bald Bahn brechen, sowohl für Säuglinge, als auch im Krankenzimmer. Der Mehlschleim muss möglichst dünn sein, statt Hafer- kann man auch Weizen-, Roggenmehl oder sonst ein beliebiges Mehl verwenden.

In allen Fällen, wo ich das eben besprochene Diätmittel verwendete, hat Vf. die günstigsten Resultate erreicht und wurde die peptonisirte Nahrung vertragen, wo sonst alles vom Magen verweigert wurde oder Schmerzen verursachte.

Wenn die Erfahrung uns noch gelehrt haben wird, ein Extract von stets gleicher Stärke darzustellen, wird man keine Schwierigkeiten haben, die Fermentation in geeignetem Momente zu hemmen. Vorläufig wird wohl die eben genannte Methode, mit Einwirkung von einer Stunde zu operiren, die bequemste und beste bleiben. (Ph. C.-H. **21.** 212—214. New-Remedies **9.** Nr. 3 und 4.)

J. Andeer, Ueber das *Resorcin als Desinfectionsmittel.* In Anbetracht der Constitutionsverwandtschaft des Resorcins zum Phenol hatte Vf. bei der ersten Kenntnissnahme des Körpers den Gedanken, ob vielleicht auch die Wirkung eine dem Phenol ähnliche sei? Vorversuche, die 1877 mit den verschiedensten sich gerade darbietenden Stoffen vorgenommen wurden, ergaben, dass dem Resorcin in der That fäulnisswidrige Eigenschaften innewohnen. Es zeigte sich, dass chemisch reines, lichtbeständiges Resorcin, welches erfahrungsmässig bis jetzt noch von keiner „Firma" geliefert werden kann, in einprocentiger Lösung jede Spaltpilzentwickelung hemmt. Diese fäulnisshemmende Kraft des Resorcins hat sich nicht blos bei künstlichen Versuchen im Laboratorium, sondern auch klinisch bei dem Auftreten krankhafter Symptome in vivo bewährt.

In systematischer Weiterverfolgung dieses allein schon interessanten Befundes wurden bald darauf eingehendere Untersuchungen über die scheinbar vielseitige Wirksamkeit des Mittels gemacht, und es ergab sich, dass das absolut reine Resorcin nicht blos in gesättigter Lösung, sondern in allen Concentrationsgraden, besonders Hühnereiweiss, zum Gerinnen bringt und aus seinen Lösungen niederschlägt. Bei wechselnden Mischungsverhältnissen hat man im Resorcin eins der empfindlichsten Reagentien auf gewöhnliches sogen. Alkalialbuminat. Wegen dieser eiweissgerinnenden Eigenschaft, die auf einen Hydratationsvorgang zu beruhen scheint, empfiehlt es sich vor allem zur „Aetzung" kranker Gewebe. Besonders in Krystallform angewendet, „ätzt" es so stark wie Höllenstein, aber ohne Schmerzgefühl, ohne schwer- oder unlösliche Metallalbuminate und nachfolgende Narben zu bilden, ohne darauffolgende Neutralisirung, wie dieses, nöthig zu machen. Nach verhältnissmässig sehr kurzer Zeit der Behandlung, in 3—4 Tagen, verleiht es besonders den Schleimhäuten ein völlig natürliches Aussehen. Wie das Resorcin denn überhaupt ein gutes Mittel gegen Mykosen, so ist es auch, Kraft dieser antimykotischen Wirkung auf gewisse Stoffe, ein sehr praktisches Conservirungsmittel in Laboratorien und anderen pilzreichen Localitäten. Tinte und Tinctionsmittel, unter letzteren besonders Alauncarmin, Alaunhämatoxylin, sowie andere schnell und leicht schimmelnde Substanzen, können bei Zusatz ganz minimaler, gleichsam homöopathischer Gaben des chemisch reinen Mittels, ohne Beeinträchtigung ihrer färbenden und sonstigen Eigenschaften, in ihrem ursprünglichen Zustande erhalten werden.

Diese vorzügliche Wirkung bei allen Spalt- und gewissen Schimmelpilzbildungen, die binnen einer dreijährigen Beobachtungszeit wiederholt bemerkt wurde, hat sich bei den Sprosspilzbildungen nicht bewährt. Genaue Versuche haben nämlich gezeigt, dass reines

lichtbeständiges Resorcin in einprocentiger Lösung den Gährungsvorgang nicht aufzuhalten, sondern günstigsten Falles nur zu verlangsamen vermag. Die erwähnten Versuche können demnach die neuliche Behauptung Brieger's, der die Alkoholgährung durch einprocentige Resorcinlösung will vollständig haben aufhören sehen, nicht bestätigen. Soll die Gährung vollkommen verhindert werden, so ist eine verhältnissmässig starke Lösung, 1,5—2,0 p. c. nothwendig. Der Werth des Resorcins in schwacher Lösung ist also nach dieser Richtung hin, im Vergleiche zu den anderen Verwandten des Benzols, ein verschwindender. Ganz dieselben Verhältnisse finden bei der Milchgährung statt.

Leicht löslich in allen Flüssigkeiten, ausser in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, verbindet sich das Resorcin, besonders bei Gegenwart freien Alkalis, mit thierischen Fetten und Oelen sehr leicht und hilft sie emulgiren. Es ist demnach das Resorcin ein fäulnisswidriges, ätzendes, bis zu einem gewissen Grade blutstillendes, event. auch fettemulgirendes Mittel. Ein Vorzug des Resorcins vor sämmtlichen desinficirenden Benzolabkömmlingen besteht darin, dass es in allen in der Pharmakopoe gebräuchlichen Formen angewendet werden kann. (Med. C.-Bl. **18**. 497—98. 3. Juli. Würzburg.)

C. Meymott Tidy, Ueber *Flusswasser*. (J. Chem. Soc. **37**. 268—327. Mai.)

N. V. Sokoloff, *Zusammensetzung der Wärme aus den artesischen Brunnen zu Staraja-Russa*. (Z. rusk. chim. obsč. **12**. 285—87. Mai 1880.)

M. Kretschmar, Zur *Bereitung der Lackmustinctur*. Man ziehe eine nicht zu kleine Menge sehr fein gemahlenen käuflichen Lackmus mit kaltem Wasser bis zur beginnenden Erschöpfung aus und dampfe die Lösung mit feinem Sande ein. Während des Eindampfens setze man so viel Salzsäure zu, dass die Flüssigkeit nach dem Entweichen der Kohlensäure stark roth gefärbt erscheint. Das so erhaltene, vollkommen trockene braunrothe Pulver zerreibe man, wasche es auf grossen glatten Filtern zuerst mit heissem, und dann mit kaltem Wasser aus und trockene den Rückstand auf dem Wasserbade vollständig. Derselbe enthält auf dem Sande niedergeschlagen den eigentlich wirksamen Bestandtheil des Lackmus, das *Azolitmin* Kane's, welches in alkalifreiem Wasser so gut wie ganz unlöslich ist. Die in das Filtrat übergegangenen Stoffe bleiben bei der gewöhnlichen Bereitungsweise alle in der Lackmustinctur und beeinträchtigen die Schärfe der Reaction nicht unbedeutend. Um aus dem so erhaltenen Pulver nun die zum Gebrauche fertige Lösung herzustellen, braucht man dasselbe nur auf einem Filter mit heissem Wasser und einigen Tropfen Ammoniak zu übergiessen, wodurch sich der Farbstoff löst, und bis zur Erschöpfung des Sandes auszuwaschen (was man in wenigen Minuten erreicht). Das Filtrat wird nun mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert und dann wieder neutralisirt und bildet nun, wie der Vf. sagt: „einen Indicator, der selbst den weitgehendsten Ansprüchen an Schärfe und Schnelligkeit des Ueberganges genügt.“ Wenn man diese Lösung stark verdünnt und ein paar Tropfen Schwefelsäure zusetzt, so scheidet sich das Azolitmin fast absolut rein als braunrother Niederschlag aus, während noch eine kleine Menge fremder Körper in Lösung bleibt und dieselbe schwach weinroth färbt. Uebergiesst man den Niederschlag mit Wasser, welches Spuren von Ammoniak enthält, so löst er sich zu einer Flüssigkeit von ungemein brillanter blauer Farbe. Wie schon erwähnt, ist aber dieser äusserste Grad der Reinheit für die Verwendung als Indicator nicht erforderlich. (Chemiker-Ztg.; Ztschr. f. anal. Chem. **19**. 341—42. Juni.)

H. Endemann und **G. Prochazka**, *Bromwasserstoffsäure als scharfes Reagens auf Kupfer*. Die Reaction beruht darauf, dass eine (blaue) Lösung von Kupferbromid beim Verdunsten infolge der Wasserabgabe zunächst dunkelrothbraun und schliesslich fast schwarz wird. Diese Farbenerscheinung kann stets durch Verdunsten auch innerhalb einer Lösung durch Zusatz von überschüssiger conc. Bromwasserstoffsäure hervorgerufen werden. Von denjenigen Metallen, deren Einfluss untersucht wurde, stört nur Eisen, wenn in grösserer Menge vorhanden, die Erscheinung. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1144. 14. Juni.)

Flavart, Apparat zur *Bestimmung des Stickstoffes in organischen Körpern*, insbesondere im *Harn*. Zur Verbrennung nach Varrentrapp-Will benutzt Vf. statt der Glasröhre einen kleinen kupfernen Ballon von 80 ccm Inhalt, der durch Gyps mit einem Helme verbunden wird, dessen Rohr in die titrirte Schwefelsäure taucht. Der Harn wird vorher mit Gyps und Oxalsäure nach Washburne (**76**. 487) eingetrocknet. (J. Pharm. Chim. [5.] **1**. 505—6. Juni.)

W. H. Perkin, *Analyse stickstoffhaltiger organischer Körper*. Forts. von S. 249. (J. Chem. Soc. **37**. 457—61; C.-Bl. 1880. 249.)

V. Wartha, Ueber eine *einfache Methode zur Bestimmung der temporären Härte des Wassers*. In einem graduirten Proberohre werden 10 ccm Wasser abgemessen, mit etwas Campecheholzextract schwach gefärbt und mit Hundertstel-Normalsalzsäure titrirt, bis die Farbe dem Orange sich nähert, dann mit dem Daumen verschlossen, wodurch die CO_2 entweicht und die Farbe wieder roth wird, wieder Säure zugesetzt u. s. f., bis der nächste Tropfen Säure die Farbe in helles Citronengelb umwandelt. Die verbrauchten Cubikcentimeter Säure liest man im Proberohre selbst ab. Berechnung und Anwendung siehe Original. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1195—98. 28. [5.] Juni. Pest.)

R. Warington und **W. A. Peake**, Ueber die *Bestimmung des Kohlenstoffes im Boden.* Die Vff. haben folgende Methoden geprüft: 1. Oxydation mit Chromsäure, vorgeschlagen von Wolff (giebt nur 79 p. c. des gesammten C-Gehaltes); 2. Oxydation mit Permanganat: 10 g Boden wurden mit 5 g KHO in 25 ccm Wasser und festem Permanganat im Salzbade eine Stunde lang digerirt, hierauf setzte man Schwefelsäure zu und fing die CO_2 auf. Diese Methode giebt 92 p. c. Die beste Methode bleibt immer Verbrennung in Sauerstoff mit Kupferoxyd nach Behandlung mit schwefliger Säure. (Chem. News **41**. 290. 25. [17.*] Juni. London, Chem. Soc.)

J. König und **C. Krauch**, Ueber die *Bestimmung des freien, in Wasser gelösten Sauerstoffes.* (Ztschr. anal. Chem. **19**. 259—82. Ende Juni. [28. Jan.] Münster.)

H. Endemann und **G. Prochazka**, *Normale Natronlösung.* Die Vff. benutzten die sogen. Millon'sche Base, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilberoxyd entsteht, und deren Eigenschaften in jüngster Zeit genauer studirt worden sind, zur Entfernung der in gewöhnlicher Natronlauge enthaltenen Salz-, Schwefel-, Kiesel- und Kohlensäure, welche die Basis unter Bildung unlöslicher Salze auf sich fixirt. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1144. 14. Juni.)

A. Tschirikow, *Bestimmung des Schwefels in Steinkohlen, Anthracit und Coaks.* Die Methode von Sauer (**73**. 343) giebt bei Kohlen, die reich an flüchtigen Stoffen sind, keine genauen Resultate, da unvollkommen verbrannte Producte in das Brom gelangen können. Um dies zu vermeiden, führt Vf. in den vorderen Theil des Verbrennungsrohres einen Pfropfen aus Platindrahtnetz ein, hinter das Platinschiffchen kommt ein ebensolcher Pfropfen, um eine mögliche Diffussion der Gase nach rückwärts, trotz des Gas-, resp. Sauerstoffstromes, zu verhüten; unter diesen Bedingungen ist die Verbrennung eine vollständige, und durch das Bromwasser entweicht nur Kohlensäure, Stickstoff und der Ueberschuss an Sauerstoff. Nach der Verbrennung muss man das Gasleitungsrohr mit Wasser, das zum Bromwasser gefügt wird, ausspülen, weil manchmal in demselben schweflige Säure oder Spuren von Schwefelsäure zurückgehalten werden, wodurch die Bestimmung des Schwefels zu niedrig ausfallen würde. Die in der Kohle bereits vorhanden gewesene Schwefelsäure bleibt in der Asche. Man erhält sehr genaue Resultate. Dieses Verfahren ist noch insofern practisch, als es die Möglichkeit giebt, gleichzeitig auch den Gehalt an Asche zu bestimmen; für den Fall, dass auch die in der Asehe bleibende Schwefelsäure bestimmt werden soll, kann sie mit Wasser und Salzsäure ausgelaugt und im Filtrat durch Chlorbarium gefällt werden. Man könnte vielleicht einwenden, dass bei der Bestimmung des Schwefels nach diesem Verfahren ein Theil davon durch die Bestandtheile der Asche zurückgehalten wird. Hierauf ist zu erwidern, dass, wenn es auch möglich ist, dies doch nur in einer so geringer Menge stattfindet, die in den Grenzen der Beobachtungsfehler bleibt. (Pharm. Z. f. Russl. **19**. 332—34. 1. Juni. Charkow.)

Bernhard Deutecom, Zur *Bestimmung des Schwefelgehaltes der Schwefelkiese.* Bezugnehmend auf die Arbeit von Fresenius (S. 55) theilt Vf. mit, dass er bei Oxydation der Pyrite mit Salpetersäure und Ausfällung der Schwefelsäure aus der eisenhaltigen, schwach salzsauren Lösung ebenfalls immer eisenhaltigen schwefelsauren Baryt und trotzdem zu niedrige Resultate, und zwar bei vielen Versuchen erhielt. Er wandte sich daher auch einer Aufschliessungsmethode auf trockenem Wege zu, welche Vf. sehr gute Resultate liefert, und zwar der folgenden: 1 g Pyrit wird mit 8 g eines Gemenges von gleichen Theilen chlorsauren Kalis, kohlensauren Natrons und Chlornatriums in einem grossen, bedeckten Porcellantiegel erst langsam bis zur völligen Austrocknung erhitzt, dann bei starker Hitze geschmolzen. Nach dem Erkalten wird die Masse mit kochendem Wasser behandelt, mit dem Niederschlage in einen Messkolben von 200 ccm gebracht, aufgefüllt, filtrirt und in aliquoten Theilen, etwa in 50 ccm, die Schwefelsäure bestimmt. Der unlösliche Rückstand hält keine Schwefelsäure zurück. Bei diesem Verfahren wird die unangenehme Salpetersäure vermieden. Die Zersetzung des chlorsauren Kalis ist eine vollständige. (Z. anal. Chem. **19**. 313. Ende Juni. [Januar.] Lille.)

A. Grupe und **B. Tollens**, Vorläufige Mittheilung über das *Verhalten von Phosphaten zu citronensaurem Ammoniak* mit Bezug auf die Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1267—70. 12. Juli. [25. Juni.] Göttingen.)

8. Technische Chemie.

G. Lunge und **H. Schäppi**, Beiträge zur *Bildung und Constitution des Chlorkalkes.* Die Versuche haben Folgendes ergeben: I. *Einfluss des Wassergehaltes des Kalkes auf die Darstellung des Chlorkalkes.* 1. Die Angabe, dass völlig trockenes Kalkhydrat kein Chlor absorbire (Graham, Tschigianjanz, Fricke, Reimer u. A.), ist irrig (wie auch Stahlschmidt und Kopfer fanden). Freies Wasser ist durchaus nicht nöthig zur Einleitung der Reaction; vielmehr absorbirt Kalkhydrat selbst bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Aetzkalk, wo es doch durchaus trocken sein muss, eine grosse Menge trockenes Chlor, sogar viel mehr, als wenn man den Aetzkalk als todten Ballast betrachten wollte. Ver-

muthlich rührt dies davon her, dass das bei der Reaction frei werdende Wasser ($CaO_2H_2 + Cl_2 = CaOCl_2 + H_2O$) einen Theil des Aetzkalkes in Hydrat verwandelt; selbst wenn die eigentliche bleichende Verbindung Hydratwasser enthält, was keineswegs sicher ist, so ist die Annahme noch immer nicht ausgeschlossen, dass dieses Hydratwasser von der stärkeren chemischen Verwandtschaft des Kalkes mit Beschlag belegt werde. — 2. Den stärksten Chlorkalk kann man mit völlig getrocknetem Chlor erhalten, nämlich mit bis 43,42 p. c. bleichendem Chlor. Feuchtes Chlor, wenn auch der Salzsäure durch Waschen beraubt, wirkt weniger gut, aber bei der oberflächlichen Trocknung durch 1 m Bimsstein (einigermassen entsprechend der in Fabriken üblichen durch lange Röhrenleitungen) kann man doch auch noch Chlorkalk von 42 p. c. erzeugen. — 3. Der stärkste Chlorkalk wird erzielt, wenn die Gesammtfeuchtigkeit etwa 4 p. c. über das zur Hydratbildung des Kalkes nöthige Wasser beträgt. Diese 4 p. c. müssen bei Anwendung von trockenem Chlor im Kalke enthalten sein; aber bei Anwendung von unvollständig getrocknetem Chlor muss der Kalk weniger Wasser enthalten, nur etwa 0,5 bis 1 p. c. über das Hydratwasser. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist diese letztere Bedingung auch die dem Grossbetriebe am nächsten kommende. — 4. Die Angabe mancher Forscher, dass man stärkeren Chlorkalk erhalten könne, wenn man das Chlor durch warmes Wasser streichen lasse, ist jedenfalls irrig. — 5. Da man Chlorkalk von 43 p. c. und darüber jederzeit erhält, wenn man unter den oben angegebenen Bedingungen arbeitet, so kann keine Chlorkalkformel richtig sein, welche weniger bleichendes Chlor voraussetzt.

II. *Einfluss der Luft auf den Chlorkalk.* 1. In feuchter Luft von ungefähr 80° giebt der Chlorkalk viel Sauerstoff ab; das gesammte Chlor bleibt im Rückstande theils als Chlorid, theils als chlorsaures Salz. Die Reactionen sind also: $CaOCl_2 = CaCl_2 + O$ und $6 CaOCl_2 = Ca(ClO_3)_2 + 5 CaCl_2$. — 2. In trockener Luft von ungefähr 100° giebt der Chlorkalk dieselben Producte wie in feuchter; ausserdem aber erfolgt auch eine directe Spaltung der bleichenden Verbindung in Kalk und Chlor: $CaOCl_2 = CaO + Cl_2$.

III. *Behandlung von Chlorkalk mit Kohlensäure.* Nach dem Resultate der hierüber angestellten Versuche wird man sich dem Schlusse nicht entziehen können, dass keine Formel des Chlorkalkes richtig sein kann, in welcher Chlorcalcium vorkommt, da in Gegenwart geringer Mengen von Feuchtigkeit, nämlich der in starkem Chlorkalke vorhandenen, bei 70° fast alles Chlor durch Kohlensäure ausgetrieben wird. Die wenigen Procente von Chlor, welche sich im Rückstande als Chlorid vorfinden, kommen augenscheinlich theils auf Rechnung des im frischen Chlorkalke schon vorhandenen freien Chlorcalciums, theils auf diejenige der Bildung von etwas chlorsaurem Salze. Dass bei Abwesenheit von aller Feuchtigkeit die Wirkung nur eine geringe ist, kann nicht auffallen; aber selbst sehr viele Feuchtigkeit würde es nicht erklären können, wie so Chlorcalcium durch Kohlensäure unter Bildung von freiem Chlor zersetzt werden kann. Anders liegt die Sache bei einer Lösung von Chlorkalk, wo in der That eine Spaltung des $CaOCl_2$ in $Ca(OCl)_2$ und $CaCl_2$ stattgefunden zu haben scheint (Vff. haben diese Frage selbst noch nicht untersucht); dann könnte vielleicht die Kohlensäure so viel unterchlorige Säure austreiben, dass ihre Wirkung auf Jodkalium der des eben gefundenen Chlors gleichkäme, während sie doch nur die Hälfte davon an Chlor wirklich enthält. Dann müsste man aber die entsprechende Menge von Chlorcalcium im Rückstande vorfinden, was bei festem Chlorkalke nach obigen Versuchen entschieden nicht zutrifft. Hiernach werden die Formeln von Gay-Lussac, Kolb, Stahlschmidt u. A. sämmtlich unmöglich; dagegen ist Odling's Formel: Cl—Ca—OCl zureichend zur Erklärung aller beobachteten Erscheinungen und wird wohl für die richtige angesehen werden müssen.

IV. *Verhalten des im Chlorkalke enthaltenen Wassers.* Erst das über 290° aus dem Chlorkalke ausgetriebene Wasser stammt von freiem Kalkhydrate, welches ihm mechanisch beigemengt ist, während das bei niedriger Temperatur (fast ganz unter 150°) ausgetriebene Wasser entweder hygroskopisches ist, oder einem Hydrate der Verbindung $CaOCl_2$ zukommt, oder beides. Der stärkste Chlorkalk enthielt nur sehr wenig Wasser über das, was zur Bildung von $CaOCl_2,H_2O$ und $Ca(OH)_2$ nöthig wäre. Aber schon beim Stehen über Schwefelsäure geht nicht nur alles rein mechanisch absorbirte, sondern auch ein Theil des Hydratwassers der Verbindung $CaOCl_2,H_2O$ verloren, wenn wirklich dieses Hydrat existirt, was von Opl u. Kopfer bestritten und auch durch die Versuche der Vff. mindestens unwahrscheinlich gemacht wird. Aus der Analyse eines sehr guten Laboratorium-Chlorkalkes lässt sich folgende Zusammensetzung berechnen: 88,08 $CaOCl_2$, 0,96 $CaCO_3$, 0,45 $CaCl_2$, 6,74 $Ca(OH)_2$, 3,77 Wasser (durch Differenz). Die wirkliche Bestimmung des Wassers ergab 0,66 p. c. mehr.

Die verhältnissmässig geringe Menge des hier vorgefundenen Kalkhydrates, nur ... von der als $CaOCl_2$ vorkommenden Kalkmenge, scheint es nicht nöthig zu machen, Rücksicht darauf in der Formel des Chlorkalkes zu nehmen. Es scheint vielmehr durchaus keine Schwierigkeit zu haben, nach vielen anderen Analogien anzunehmen, dass eine gewisse, aber den Umständen nach wechselnde Menge von Kalkhydrat dem Angriffe des Chlors dadurch entgeht, dass sie von der weit grösseren Menge der entstandenen bleichen-

den Verbindung, also des eigentlichen Chlorkalkes, $CaOCl_2$, auf rein mechanischem Wege umhüllt wird. Möglicher Weise wird auch die letztere gegen Zersetzung, z. B. durch die atmosphärische Kohlensäure, durch das ihr beigemengte Kalkhydrat geschützt; aber dies kann keine Veranlassung geben, Odling's Formel darum zu ändern. Der Umstand, dass guter Chlorkalk, mit wenig Wasser angerieben, unter Temperaturerhöhung anschwillt, kann leicht dadurch erklärt werden, dass dabei 2Cl—Ca—OCl in ClO—Ca—OCl + $CaCl_2$ übergeht, welche Körper ja fast allgemein in einer Lösung von Chlorkalk angenommen werden. —

Allerdings ist ein Umstand vorhanden, welcher dafür sprechen möchte, dass der überschüssige Kalk schon in der Formel des Chlorkalkes Berücksichtigung finden sollte. Wenn man nämlich den besten stärksten Chlorkalk mit Wasser anreibt und verdünnt, so tritt der Rückstand nicht in der Form auf, welche man bei fertigem, unverändert gebliebenem Kalkhydrate erwarten sollte, sondern als ein flockiger, sehr voluminöser Niederschlag, als ob es eben aus einer Verbindung abgeschiedenes Kalkhydrat wäre. Man würde dieses Verhalten z. B. an der Hand von Stahlschmidt's Formel, [2HO—Ca—OCl = $Ca(OCl)_2$ + $Ca(OH)_2$], sehr gut verstehen; leider sprechen aber überwiegende Gründe gegen diese Formel. Es ist den Vffn. bis jetzt nicht gelungen, eine genügende Erklärung jenes Verhaltens zu finden; doch sollen die Versuche in dieser Beziehung noch fortgesetzt werden. (Pol. J. **237**. 63—73. Juli. Zürich.)

Thiercelin, Ueber die *Bereitung der zur Extraction des Jods dienenden Aschen der Vareck genannten Seegewächse.* (Bull. Par. [N. S.] **33**. 559—63. 20. Juni.)

Albert Colson und **Guéret**, *Fabrication der Phosphorsäure.* Das natürliche Phosphat wird in verdünnter Salzsäure gelöst. Nach 24 Stunden zieht man die klare Lösung von den am Boden angesammelten unlöslichen Substanzen, Kieselsäure, Thon etc. ab, wäscht den Rückstand und benutzt die Waschwässer später zur Verdünnung der Salzsäure. Die Lösung wird mit Schwefelsäure von 50° B. versetzt, bis aller gelöster Kalk gesättigt ist. Der hierdurch gebildete Brei enthält Gyps, Salzsäure und Phosphorsäure. Er wird unter Druck filtrirt, die saure Lösung concentrirt und die dabei entweichende Salzsäure in gewöhnlicher Weise durch Wasser absorbirt. Auf diese Weise erhält man eine Lösung, welche im Liter 400—500 g Phosphorsäure und 100—140 g Salzsäure enthält, je nach dem Grade der Concentration; der Rückstand hält nach gutem Auswaschen nicht mehr als 0,4 p. c. Phosphorsäureanhydrid zurück. Nachdem die abgepresste Lösung noch einige Zeit der Ruhe überlassen worden, damit sich das Calciumsulfat vollständig abscheide, wird sie in einem Flammenofen eingedampft und die gemengten Rauch- und Verdampfungsgase durch Condensationsgefässe geleitet. Die dadurch erhaltene Säure dient wieder zum Lösen neuen Phosphates. (Bull. Par. [N. S.] **33**. 563—64. 20. Juni.)

Sergius Kern, Einige *Bemerkungen über Siemens-Martin-Stahl.* (Ch. N. **41**. 278. 18. Juni.)

H. Bodenbender und **E. Ihlée**, Studien über die Formen des in der *Melasse* wie in den Producten der Elution und im *Rübensafte enthaltenen Stickstoffes* nebst Analysen des nach verschiedenen Methoden gewonnenen *Zuckerkalkes.* (Z. d. V. für Rüb.-Zucker-Ind. **17**. 647—86. Juli. Wasserleben.)

A. Mott, Die *Absorption von Zucker durch Knochenkohle.* Durch Behandlung mit 10 g Knochenkohle wird eine Lösung reinen Zuckers (24,048 g auf 100 ccm) um 0,30 bis 0,35 p. c. ihres Gehaltes geschwächt. Unreiner, resp. Rohzucker verliert unter den nämlichen Bedingungen 0,10—0,66 p. c. (Polarisationsprobe), resp. 0,30—0,35 p. c. (Inversionsprobe). Die Absorbirfähigkeit verschiedener, völlig trockener Knochenkohlensorten ist verschieden, doch entziehen 10 g derselben einer Zuckerlösung obiger Concentration im Maximum 0,70 p. c. Zucker. Da 2 g Knochenkohle zur völligen Entfärbung einer mit Bleiessig theilweise geklärten und entfärbten Zuckerlösung ausreichen, so ist der durch die Kohle bedingte Verlust irrevalent. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1147. 14. Juni.)

J. Möller, Ueber *Mogdad-Kaffee.* Die als Mogdad-Kaffee bezeichneten Samen stammen von Cassia occidentalis L. In Columbien werden sie unter dem Namen „Café chilen chile" als Kaffeesurrogat verwendet. Auf Martinique heisst die Pflanze „Zherbe puante", „piedpoule", „Negerkaffee" und die Schwarzen benutzen dieselbe bei schlechter Kaffee-Ernte. Am Senegal gilt sie als „Bentamaré" für den besten Ersatz des Kaffees. Der Catalog der französischen Colonien (Paris 1878) führt an, dass das Pulver der leicht gerösteten Samen sich dem gemahlenen Kaffee derart einverleibt, dass es unmöglich ist, durch den Geschmack oder durch den Augenschein die Mischung zu erkennen, wenn sie $^1/_5$ nicht übersteigt. England, Belgien und Deutschland beziehen schon ziemlich ansehnliche Mengen und der Senegal könnte noch viel mehr zu sehr mässigen Preisen liefern. Auch am Gabon wächst die Pflanze wild und auf Reunion braucht man den kaffeeartigen Aufguss der gerösteten Samen gegen Magenbeschwerden. In Ostindien verwendet man die gepulverten Samen auch bei Augenkrankheiten, wie bei jener Probe verzeichnet war, welche der Prinz von Wales von seiner Reise mitgebracht hatte.

Die Samen der Cassia occidentalis L. sind eiförmig, seitlich abgeflacht, durch das hervorragende Würzelchen etwas zugespitzt, die Samennaht ist kaum angedeutet. Die Länge

beträgt im Mittel 4,5 mm, die Breite und die Dicke sind weniger constant, und zwar schwankt die erstere zwischen 2,9 und 3,6 mm, die letztere zwischen 1,2 und 1,9 mm. Die extremen Formen sind bei diesen Maassangaben nicht berücksichtigt; es kommen auch einzelne unter 1 mm Dicke und andererseits fast kugelige Samen vor. Das Gewicht eines Samenkornes beträgt durchschnittlich 16 mg.

Die Farbe der Samen im trockenen Zustande ist am besten mit dem fahlen Graugelb der Platanenrinde oder mancher roher Kaffeesorten zu vergleichen. Beim Quellen wird ein durchscheinendes weisses Häutchen abgestossen und die Oberfläche der namhaft vergrösserten (6,5 mm lang, 4—5 mm breit und 2,5 mm dick) Samen erscheint nunmehr braunroth. Die Samen sind glatt, haben matten Glanz, nur bei starker Loupenvergrösserung sieht man auf der Oberhaut eine feine, unregelmässig zerstreute und wenig dichte Stichelung. Bei sehr vielen Samen ist dieses fein punktirte Häutchen gesprengt und zum Theil in Schülfern abgestossen. Das Zerreissen der Oberhaut findet sehr regelmässig statt, immer in einer Längsspalte, die sich zu einem elliptischen Zwischenraume erweitert. Der Keim ist in einer geringen Menge von hornartig durchscheinendem Eiweiss central gebettet und besteht aus einem kurzen, dicken, conischen Würzelchen und zwei grossen, flach aneinander liegenden Samenlappen. Diese sind dottergelb, umgreifen das Würzelchen mit herzförmiger Basis, sind breit eiförmig, an der Spitze etwas eingebuchtet, strahlnervig.

Ueber den Werth der Samen als Kaffeesurrogat giebt die Analyse Aufschluss:

Cellulose	21,21	Stickstoffhaltige organ. Stoffe	15.13
Fettes Oel	2,55	Stickstofffreie organ. Stoffe .	3.86
Pflanzenschleim . . .	36,60	Caffeïn	0,00
Gerbsäure, eisengrünend .	5,23	Wasser	11,09
Unorganische Salze . .	4,33		100,00

Demnach ist ein ziemlich ansehnlicher Nährwerth den Samen nicht abzusprechen, warum sie aber gerade als Kaffeesurrogat Vorzüge besitzen sollen, ist nicht abzusehen, vielmehr dürfte der grosse Schleimgehalt dieser Verwendung hinderlich sein.

In dem Berichte des Wiener Stadtphysikates ist, theilweise abweichend von dem Vorstehenden, über den Mogdad-Kaffee gesagt:

„Das zur Untersuchung behufs Erlangung der Vertriebsbewilligung vorgelegte Kaffeesurrogat unter dem Namen „Mogdad" entstammt dem Samen einer Papilionacee, enthält Caffeïn, ein cacaoartiges Chromogen nebst Legumin und Gerbsäure, riecht, stark geröstet, wie frisch gebrannter Kaffee und liefert mit Wasser ein Decocto-Infusum, das den Geschmack des schwarzen Kaffees besitzt, ist somit zum Consum empfehlenswerth. (Polyt. Journ. **237**. 61 u. 84. Anf. Juli.)

Von der Becke, Beiträge zur *Kenntniss der Verseifung der Fette.* Zur Untersuchung der Fette verseift man dieselben nach J. König mit Bleioxyd. Unregelmässigkeiten, die der Vf. beobachtete, veranlassten ihn, vergleichende Versuche zu machen, indem er verschiedene Fette mit Bleioxyd, Kali und Kalk verseifte (Ausführung s. Orig.). Er fand in Procenten:

	Butter	Cacaofett	Talg	Schmalz	Olivenöl	Rüböl	Leinöl	Cacaofett u. Butter*	Cacaofett u. Talg**
				1. Verseifung mit Bleioxyd.					
Oelsäure . . .	20,61	49,06	55,82	32,68	—	—	—	20,28	[illegible]
Feste Säure . .	72,38	50,54	46,10	65,95	—	—	—	73,41	47.54
Glycerin . . .	7,98	0,23	0,13	6,60	3,76	4,20	4,40	8,05	[illegible]
				2. Verseifung mit Kalihydrat.					
Oelsäure . . .	38,08	32,03	42,12	29,44	—	—	—	—	—
Feste Säure . .	44,62	64,27	63,16	60,78	—	—	—	—	—
Glycerin . . .	10,59	5,99	7,84	8,27	6,41	4,58	6,20	—	—
				3. Verseifung mit Kalkhydrat.					
Oelsäure . . .	12,13	58,81	47,23	46,81	—	—	—	—	—
Glycerin . . .	7,99	2,19	2,43	9,27	—	—	—	—	—

* 9,13 g Cacaofett und 8,04 g Butter. ** 7,40 g Cacaofett und 6,66 g Talg.

Hieraus ergiebt sich ein sehr verschiedenes Verhalten gegen die Verseifungsmittel. Die Menge des Glycerins ist bei Anwendung von Kalihydrat stets am grössten und auch das Verhältniss zwischen festen und flüssigen Säuren ist ganz verschieden. Jene scheinen nach der Elementaranalyse ein Gemenge von Palmitin- und Stearinsäure zu sein. Die Nachweisung der von KINGZETT (**78**. 49) angekündigten *Theobrominsäure*, $C_{64}H_{128}O_2$, in der Cacaobutter gelang nicht. (Zeitschr. anal. Chem. **19**. 291—97. Juni. [Febr.] Münster.)

Leo Vignan und **J. Bras Brasson**, Bemerkung zu den Notizen von VON MILLER u. NIETZKI in Bezug auf den *Biebricher Scharlach*. Die Vff. beanspruchen die Priorität. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1060—61. 14. Juni.)

Albert Kehlstedt, Auftreten *von freiem Schwefel bei der trockenen Destillation von Steinkohlentheer*. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1345—47. 12. Juli. [Juni.] Liverpool.)

Kleine Mittheilungen.

Technische und merkantilische Notizen aus dem Handelsberichte von GEHE und Co. in Dresden, April 1880. — *Metalle.* Die Preise des *Quecksilbers* mussten wieder einmal als Spiel für die Willkür des Baron ROTHSCHILD in London dienen. Im October vor. J. steigerte dieser ohne irgend einen haltbaren Grund seine Notirung mit wenigen Abstufungen von 6 £ auf 9½ £; nach den Berichten über die Quecksilberproduction Californiens musste dies ganz besonders ungerechtfertigt erscheinen, und in der That gingen die Preise sehr bald wieder abwärts, bis am Jahresschlusse dieselbe Notirung, wie 12 Monate früher, 6½ £ wieder erreicht war. Die Production in Californien betrug 1879 73000 Flaschen (zu 34 ½ kg netto), gegen 63000 Flaschen in 1878, mithin mehr als die Hälfte des jährlichen Verbrauches der Erde. Während aber in Spanien und Oesterreich mit grosser Umsicht, reichem Capital und mit Hinblick auf einen sicheren Gewinn auf lange Jahre hinaus gearbeitet wird, oft grosse Quantitäten Roherz für 10 Jahre in Vorrath gehalten werden, ist die Production in Californien unregelmässig und extravagant. Die californischen Werke haben oft nicht einen Jahresbedarf an Erzen, leben von der Hand in den Mund und überflutheten im verflossenen Jahre die Märkte mit mehr als 6000 Flaschen pro Monat, gegen nur 3—4000 Flaschen in den Jahren 1869 bis 1875. Die befürchtete noch weitere Entwerthung hat bei andauernd guten Verschiffungen allerdings nicht stattgefunden, es erscheint aber fraglich, ob der durch die niedrigen Preise der beiden letzten Jahre erheblich gesteigerte Verbrauch namentlich in China und Japan, auf die Dauer und bei erhöhten Preisen in solchem Umfange fortbestehen kann. Der jährliche Verbrauch von Quecksilber vor 1876 wurde auf 80000 Flaschen geschätzt, für 1876 bis 1877 auf 100000 bis 105000 Flaschen, für 1878 und 1879 hat er sich dagegen nach einer in Amerika aufgestellten, allerdings nicht ganz einwurfsfreien Berechnung auf 133000 Flaschen jährlich erhöht. Die Production betrug 1879 in Californien 73000, in Almaden 40000, in Idria 10000, zusammen 123000 Flaschen; 1878 in Californien 63000, in Almaden 40000, in Idria 10000, zusammen 113000 Flaschen.

Antimon soll in England eine neue wichtige Verwendung zu Geschossmänteln gefunden haben.

Ueber einige Ersatzmittel für Blei und Zinkweiss, welche in neuerer Zeit Beachtung finden, das seit etwa 8 Jahren gekannte *Zinksulfidweiss*, sogen. *Lithopone*, und das *Permanentweiss*, bemerkt der Bericht, dass in denselben sowohl dem Bleiweiss wie dem Zinkweiss eine gefährliche Concurrenz erwachsen sei, die wirklich berufen scheine, beide Farben allmälig aus dem Markte zu verdrängen. Lithopone, 2 Atome Zinksulfid und 1 Atom Barytsulfat eigne sich durch grosse Deckkraft, Farbebeständigkeit gegen Schwefelwasserstoff, Unzerstörbarkeit in der Hitze, Giftfreiheit und absolut indifferentes Verhalten auf Metallen etc., ganz besonders zum Oelanstriche; seiner Deckkraft und Haltbarkeit wegen könne es bei gleichzeitig billigerem Preise mit jeder Marke Zink- und Bleiweiss concurriren, und ganz besonders empfehle es sich da, wo die Giftigkeit des Bleiweiss oder die Sprödigkeit und geringere Deckkraft des Zinkweiss deren Anwendung in Frage stellt. Das Permanentweiss, je 1 Atom Zinksulfid und Barytsulfat, eigne sich weniger zu Oelanstrich und finde daher vorzugsweise als Leim- und Wasserfarbe Absatz.

Das *Mineralwachs (Ceresin)* hat ähnlich dem Bienenwachse in letzter Zeit unter sehr gedrückten Verhältnissen zu leiden gehabt, obgleich die Preise dafür bereits so niedrige waren, dass weder die Gewinnung des rohen Ozokerits, noch die Raffinirung desselben ohne Verlust zu bewerkstelligen war. Der stockende Absatz des Fabrikates nach Russland und die daraus folgende Ueberführung der anderen consumirenden Länder haben auf die Grubenthätigkeit in Galizien sehr beengend eingewirkt; obgleich der Preis für beste Qualität rohen Erdwachses von 31 auf 28 fl pro 100 kg ab Boryslaw gesunken ist, so finden sich doch nur schwer Käufer dafür, da auch die Raffineure versichern, dass sie schon lange mit Schaden arbeiten. Die pecuniäre Lage der Grubenbesitzer soll dadurch vielfach eine kritische geworden sein.

Das *Vaseline*, diese wegen ihrer absolut indifferenten Eigenschaft in der Pharmacie schnell zu hohen Ehren gekommene, zuerst auf der Ausstellung in Philadelphia von 1876 erschienene Fett-

substanz, der gereinigte Rückstand der Petroleumraffinerie, hat seitdem immer grösseres Interesse erweckt und in der Erlangung eines ausgedehnteren Consumfeldes sichtliche Fortschritte gemacht. Ausser zu äusseren Arzneimitteln, als zu Salben und Linimenten, sowie in einzelnen Fällen innerlich, ist sie seitdem besonders in grösserem Maasse in der Veterinärpraxis gegen die Räude und Klauenseuche der Quadrupeden, sowie für kosmetische und technische Zwecke mit Erfolg zur Anwendung gelangt; für erstere als Ersatz der dem Ranzigwerden unterworfenen animalischen und vegetabilischen Fette und für letztere zum Schmieren feiner Maschinentheile, als Schutzmittel gegen Rost, und als Lederschmiere. Zu dieser allgemeinen Verwendung des Petroleumfettes haben die in den letzten Monaten stattgefundenen Preisreductionen wesentlich beigetragen, und in Anbetracht der infolge des relativ noch hohen Preises allenthalben entstehenden Concurrenz dürfte eine weitere Ermässigung wahrscheinlich sein. Es sind jetzt bereits zahlreiche Concurrenzfabrikate, sowohl unter der Collectivbenennung „Vaseline“, als auch unter anderen Namen, wie „Ozokerine“, „Cosmoline“ im Handel, die sich jedoch meist hinsichtlich ihrer chemischen Beschaffenheit wesentlich von dem zuerst fabricirten amerikanischen Präparate unterscheiden und deshalb nur zu veterinärischen und technischen Zwecken Verwendung finden sollten. Das Fabrikat der Cheseborough Manufacturing Company ist zwar theurer, aber allgemein als das bessere Präparat befunden worden, indem ihm weder Petroleumgeruch noch Geschmack anhaftet; auch besitzt dieses Präparat nach den neuesten Beobachtungen die Eigenschaft, Jod im Verhältnisse von 1 : 20 zu lösen, und dürfte dieserhalb zu noch umfangreicherer Verwendung Veranlassung geboten sein, obwohl die Angabe unwidersprochen blieb, dass das Vaseline von der Haut schwer resorbirt wird.

Der Consum von *Borax* ist in den letzten Jahren, besonders bei der Weisswaarenappretur, bedeutend gewachsen, und nur so lässt sich die Vertheuerung und der Fortgang der trotzdem unverminderten Nachfrage erklären. Von durchschnittlich 35 £ pro Ton haben die stark beschäftigten englischen Fabrikanten ihre Forderungen seit December vor. J. in raschen Sprüngen auf 40, 45, 50, 35 und jetzt selbst auf 60 £ erhöht und zu jedem Preise rasch Nehmer für ihre nächste Production gefunden. Die Gewinnung des Fabricationsmateriales, der toscanischen Borsäure, hat nach zuverlässigen Berichten keine Abminderung erfahren; aber die englischen Raffineure waren so eifrige Käufer dafür, dass einer der bedeutendsten Lagunenbesitzer, LLOYD, nicht ferner nöthig hatte, den Ueberschuss seines Borsäureertrages für eigene Rechnung in England auf Borax verarbeiten zu lassen. Von anderem Materiale zur Darstellung des Raffinates als dem erwähnten ist seit lange nicht mehr die Rede gewesen. Tinkal znd chilenischer Boraxkalk spielten fast keine Rolle mehr; dagegen soll es bei dem jetzigen Preise von 60 sh. für raffinirten Borax wieder lohnend sein, californischen Borax nach Europa zu versenden, und so dürfte dieser sich weiterer Vertheuerung bald hindernd in den Weg stellen.

Mit krystallinischer *wasserfreier Schwefelsäure* werden, wie der Bericht erwähnt, die Freiberger Hüttenwerke endlich demnächst auf dem Markte erscheinen.

Die Geschäftslage des *Broms* und des *bromsauren Kalis* hat sich in neuester Zeit wesentlich geändert. Nachdem die Vereinigung der amerikanischen Bromproducenten wirklich stattgefunden hatte und der Brompreis infolge dessen in Amerika allmälig von 30 Cts. auf 40 Cts. pro Pfund erhöht worden war, bildeten auch die Stassfurter Fabrikanten eine Coalition, um den Brompreis ähnlich wie die Jodproducenten den Jodpreis, übereinstimmend hoch zu halten, und legten den Verkauf der gesammten Production an Brom vom 1. Jan. 1880 ab in eine Hand. Der grössere Theil der voraussichtlichen diesjährigen Production wurde bereits vor diesem Zeitpunkte zu einem bedeutend erhöhten Preise, zum Theil wesentlich über dem amerikanischen Preise, verkauft, und waren daher aus diesem Grunde, und wegen der infolge von Verheerungen im Leopoldshaller Schachte entstandenen Befürchtungen für die Betriebsfähigkeit desselben, sowie auch wegen der seitens der fiskalischen Kalischächte angeordneten beträchtlichen Reduction der Rohsalzförderung und damit verknüpften Verringerung der Bromproduction Offerten für spätere Lieferung schwer zu erlangen. Die Stassfurter Fabrikanten brauchten dabei die Concurrenz des amerikanischen Broms wegen dessen mit grossen Schwierigkeiten und hohen Kosten verbundener Verschiffbarkeit nach Europa weniger als sonst zu fürchten. Die Vermuthung, dass die patentirte Frank'sche Methode, fast chlorfreies Brom darzustellen, sich nicht bewähre und deshalb vom Erfinder aufgegeben worden sei, hat sich nicht bestätigt, es hat nur die Fabrication infolge eines Apparatdeffectes zeitweise sistirt werden müssen, das erzielte Product dagegen entspricht allen darauf gesetzten Erwartungen. Die Verwendung des Broms in der Medicin hat in den letzten Jahren eine sehr bedeutende Zunahme erfahren; dennoch dürfte solche noch weit hinter der Production zurückstehen, denn abgesehen von der französischen und englischen Production schätzt man die Productionsfähigkeit der deutschen Fabriken auf 12[illegible] und die der amerikanischen auf 1500 Pfd. pro Tag. Solche Massen würden in der Medicin allein keine Verwendung finden können und dürfte deshalb die thatsächliche Production auch wesentlich geringer sein, zumal solche von dem Gange des Salzhandels abhängig ist und schon aus diesem Grunde beträchtlich schwankt.

Die *Soda-Industrie* hatte bis gegen Ende des vor. Jahres unter der Ungunst der Gewerbeverhältnisse stark zu leiden, so dass mehrere Fabriken in Newcastle gezwungen waren, die Fabrication zeitweise einzustellen. Als sich dann im October infolge der allgemeinen Chemikalien-Conjunctur auch für Alkalien eine Wendung vollzog, wurden die Preise in raschem Tempo erhöht. Für krystallisirte Soda notirte man in Newcastle pro Ton im Sept. $2^3/_4$ £, im October 3 £, im November

$3^1/_2$ £, im December $3^3/_4$ £, im Januar 3 £ $17^1/_2$ sh. und im Februar 4 £ mit dem üblichen Disconto. Der englische Export von Alkali betrug im J. 1878 5 644 339 Ctr. engl. im Werthe von 1 974 633 £, im J. 1879 dagegen 6,330,022 Ctr. im Werthe von 2 007 502 £. Für calcinirte Soda fand ebenfalls eine erhebliche Preissteigerung statt; jedoch unterliegt es keinem Zweifel, dass der englischen Chemikalien-Industrie durch die in Belgien und Frankreich in immer grösserem Maassstabe fabricirte Ammoniaksoda nach der SOLVAY-Methode eine starke Concurrenz entsteht, welchem Umstande der Ausfall in dem englischen Alkalienexporte der letzten Jahre zum Theil zuzuschreiben sein dürfte. Zu einer Einführung der Solvay'schen Fabricationsmethode scheint man sich wegen der dabei ausfallenden wichtigen Nebenproducte, als Salz- und Schwefelsäure, Chlorkalk etc., in England vorläufig nicht entschliessen zu können. Auch das doppeltkohlens. Natron und Aetznatron sind, wenn auch nicht in dem Maasse, wie Soda und Chlorkalk, so doch wesentlich erhöht worden: ersteres von 8 auf 11, letzteres von $15^1/_2$ bis $17^1/_2$ £ pro Ton. Wenngleich das in England erzeugte Aetznatron, und speciell die Marke Greenbank, noch immer im Markte dominirt, so sind doch in letzter Zeit sowohl deutsche als auch andere englische Marken, die hinsichtlich des Procentgehaltes der Greenbank-Marke mindestens gleichkommen und dabei ansehnlich billiger sind, gut in Aufnahme gekommen.

Charakteristisch für die Besserung im Chemikalienmarkte und für die Belebung des Verkehres im Allgemeinen ist die im October v. J. eingetretene und seitdem stetig fortgeschrittene Wertherhöhung des *Chlorkalkes*, dieses vielen grossen Industriezweigen dienenden wichtigen Fabrikmateriales. Englischer Chlorkalk wurde im Septemb. noch zu dem beispiellos niedrigen Preise von 4 £ $12^1/_2$ sh. pro Ton notirt. Im October hob sich derselbe auf $5^1/_2$ £, im November auf 6 £ 6 sh., im Dec. auf 7 £, im Januar auf $7^1/_2$ £ und im Februar auf 8 £, was infolge der in den Wintermonaten erhöhten Transportkosten eine Vertheuerung dieses Stoffes um fast 100 p. c. ausmacht. Es ist nicht nur anzunehmen, dass sich diese Wertherhöhung behaupten wird, sondern eine weitere Preissteigerung wahrscheinlich, weil in diesem Jahre ein gesteigerter Export seitens der englischen Fabriken, zumal nach Nordamerika, erwartet wird. Auch die deutschen Fabrikanten haben eine entsprechende Erhöhung ihrer Notirungen eintreten lassen, jedoch konnten dieselben bei ihrer beschränkten, den Bedürfnissen des Inlandes nicht genügenden Production, und weil sie dieselbe im Herbste vorig. J., vor der eingetretenen Preissteigerung für das Jahr 1880 in üblicher Weise meist schon verschlossen hatten, von der Conjunctur nur in geringem Maasse Nutzen ziehen. Allerdings befanden sie sich dafür seither in der günstigen Lage, trotz des den englischen Chlorkalk um ca. 30 p. c. vertheuernden Eingangszolles, für ihr Fabrikat, das seitens einiger Industriebranchen dem englischen vorgezogen wird, wesentlich höhere Preise zu lösen, als bei Beziehungen aus England stattgehabt hätten.

Anilinfarben erfuhren bis auf wenige Ausnahmen Preisreductionen. Besonders gefragt waren Aureatfarben, vornehmlich Eosin, spirituslöslich und 3 S wasserlöslich, die ca. 10 p. c. höher notirten; Eosin Scharlach B konnte dagegen ermässigt werden. Brillantroth lenkt als neue Farbe infolge seiner hervorragend reinen blauen Nuance, die seitherigen Ponceau's übertreffend, grosse Aufmerksamkeit auf sich. Ein neues echt Ponceau B hat sich bei sehr billigem Preise gut eingeführt. Das seither gangbare Wasserblau B hat durch Sorte IV mittel, welche von reinerer Nuance und dabei etwas farbkräftiger ist, einen Ersatz gefunden. Naphtolgelb S, ein neues Gelb, wird ähnlich dem Säurefuchsin verwendet und scheint berufen, der Pikrinsäure und dem Flavin Concurrenz zu machen. Brillantgrün 0 und II macht als neuestes Product der Theerfarbenindustrie viel von sich reden. Dasselbe findet sowohl in der Woll- als auch Baumwoll- und Seidenfärberei Verwendung und soll nach Urtheil von Fachleuten alles in diesem Genre dagewesene, sogar die feinsten Methyl- und Victoriagrüne, übertreffen. Dabei soll es gegen Seife einen weit grösseren Widerstand leisten, als alle anderen Concurrenzproducte. Lichtgrün S ist ebenfalls neu, von feurig gelbem Tone, und bietet in der Anwendung alle Vortheile des Säurefuchsins; beim Färben wird mit ca. 40° eingegangen und unter Zusatz von etwas Schwefelsäure allmälig zum Kochen getrieben.

Schliesslich wird erwähnt, dass in neuester Zeit sich auch *Blutalbumin* südamerikanischer Production an europäischen Märkten zeigt; ob dasselbe aber geeignet ist, unserem deutschen Fabrikate erfolgreiche Concurrenz zu bieten, steht noch abzuwarten. (D. Ind.-Z. 1880. 164—65 und 174.)

Herstellung von Cement. Verhandlungen der Generalversammlung des Vereins deutscher Cementfabrikanten am 5. und 6. Febr. 1880 in Zullchow. (Pol. J. **236**. 242—49.)

Ueber die gegenwärtige Stahlproduction der Erde. Die totale Leistungsfähigkeit der Stahlwerke wird mit 3 000 000 t Jahresproduction geschätzt. Von den 120 Bessemer-Convertern Grossbritanniens sind über 80 im Betriebe und diese geben 755 000 bis 800 000 t jährlich. Die Amerikaner machen etwa 750 000 t; der nächst grösste Producent ist Deutschland, welches übrigens der grössten Ausdehnung seiner Erzeugung fähig ist. Vor weniger als 2 Jahren waren von 50 Convertern nur 25 im Betriebe und machten 375 000 t, die mit Sachsen und der Pfalz auf 400 000 t zu erhöhen sind; seit der mittlerweile eingetretenen Belebung des Eisengeschäftes sind neue Converter wieder in Betrieb gesetzt worden. Frankreich producirt etwa 275 000 t Stahl, Belgien 150 000 t, Oesterreich mit 32 Convertern 250 000 t und Schweden und Russland 150 000 t. Die grössten Converter Englands sind jene zwei 10 t fassenden auf den Sheffielder Werken JOHN BROWN's u. Co.; die anderen variiren zwischen 3 und 8 t Fassung. (Mining Journ. 1880. 13. März; Oest. Z. **28**. 234. 1. Mai.)

Ueber eine eigenthümliche Kohle, von A. INOSTRANZEFF. Diese Kohle, welche im nordwestlichen Theile des Onegasee-Ufers im huronischen Thonschiefer ansteht, wird unter dem Namen „schwarze Olonezer Erde" in Handel gebracht. Sie ist durch ihr physikalisches und chemisches Verhalten sowohl von der Steinkohle und dem Anthracite, als auch vom Graphit unterschieden. Die reinen Sorten zeigen einen schwarzen diamantartigen Metallglanz, der auch nach dem Erhitzen in dunkler Rothgluth unverändert bleibt. Die Härte ist 3,5—4, die Dichte bei $4^{\circ} = 1,841$. Die Kohle ist ausserordentlich hygroskopisch; die Analyse ergab in Procenten: 95,50 C, 0,40 H, 0,41 N, 7,76 H_2O und 1,01 Asche; in der wasserfreien Kohle steigt der Kohlenstoffgehalt bis auf 98,11 p. c.; sie ist also hieran reicher, jedoch wasserstoffärmer als der Anthracit, welcher fast immer O und fast nie N führt. Vom Graphit, dem die Olonezer schwarze Erde der Zusammensetzung nach gleich kommt, unterscheidet sie sich dadurch, dass sie bei der Behandlung mit einem Gemenge von NO_5 und SO_3, oder von ClO_5 und NO_5 weder Graphitsäure noch Brody'schen Graphit giebt, sondern sich wie amorphe Kohle verhält, ferner auch dadurch, dass die Olonezer Erde beim Erhitzen im offenen Tiegel über einem Gasbrenner erst nach 9 h, der Graphit aber schon nach $3^1/_2$ h vollständig verbrennt. (N. Jahrb. f. Min. 1880. 97; Oesterr. Z. **28.** 342.)

Patente: Graf CHARLES DE MONTBLANC und LUCIEN GAULARD, Paris. *Reinigung von Gusseisen.* Durchtreiben von überhitztem Wasserdampfe durch das geschmolzene Metall. (E. P. 2383 v. 16. Juni 1879.) — ALFRED NOBEL, Paris. *Apparat zur Concentration von Schwefelsäure und* dergl. Die Säure fliesst innerhalb eines eisernen Rohres über Schalen herab. (D. P. 10149 vom 15. Jan. 1880.) — Derselbe. *Reinigung von Gusseisen.* Durchtreiben von hoch erhitztem Wasserstoff oder Wasserdampf durch das geschmolzene Metall. (E. P. 2314 v. 11. Juni 1879.) — Derselbe. *Explosivstoff.* Comprimirtes Mehlpulver mit Zündern von Dynamit oder Pikraten. (E. P. 2399 v. 17. Juni 1879.) — VICTOR OFENHEIM, Wien. *Bleichen von Ozokerit, Ceresin, Paraffin, Petroleum, Stearin und anderen Fetten* durch die Hydrate von Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxydul, Magnesia. (D. P. 9291 vom 21. Aug. 1879; Zusatz v. 9981 v. 24. Oct. 1879.) — HENRY PARKES, Birmingham. *Verarbeitung der Nitrocellulose* mit Schellack etc. zu Firniss. (E. P. 1866 v. 10. Mai 1879.) — Derselbe. *Verarbeitung von Nitrocellulose,* namentlich mit Campher etc. zu plastischer Materiale. (E. P. 1869 v. 10. Nov. 1879.) — CARL V. PETRAEUS, Philadelphia. *Fabrication von Aluminiumsulfat.* Behandlung des eisenhaltigen Sulfates mit Sulfiden der Alkalien und alkal. Erden. (Amerik. P. 225300 v. 29. Nov. 1879 und 225302 v. 12. Dec. 1879.) — Gebr. RAMDOHR, Wansleben. *Entchlorung des Chlormagnesiums zur Herstellung feuerfester Ziegel.* Ziegel aus Chlormagnesium, Thon und Eisenstein werden im oxydirenden Feuer oder durch überhitzten Dampf gebrannt. (D. P. v. 19. Aug. 1879.)

Inhalt: Andeer, J., Resorcin als Desinfectionsmittel 535. — Beke, von der, Verseifung der Fette 540. — Bodenbender, H., und E. Ihlée, Stickstoff der Melassen und Zuckerkalk 539. — Colson, A., und Guérot, Fabrication der Phosphors. 539. — Cosack, J., Derivate der Toluidine 532. — Deutecom, B., Bestimmung des Schwefelgehaltes der Schwefelkiese 537. — Endemann, H., und G. Prochazka, Bromwasserstoffsäure als scharfes Reagens auf Kupfer 536; Normale Natronlösung 537. — Flavart, Bestimmung des Stickstoffes 536. — Frankland, E., und J. C. Evans, Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzonitril 533. — Frankland, E., und D. A. Louis, Einwirkung von Zinkäthyl auf Azobenzol 533. — Frankland, E., und H. K. Tompkins, Einwirkung von Zinkäthyl auf Phenylacetonitril 533. — Gehe u. Comp., Technische und merkantilische Notizen 541. — Grupe, A., und B. Tollens, Verhalten von Phosphaten zu citronensaurem Ammoniak 537. — Herstellung von Cement 543 — Hesse, O., Alkaloide der Ditarinde 533; Rinde von Alstonia spectabilis 533. — Heumann, K., Ultramarinverbind. 531. — Hofmann, A. W., Amidophenylmercaptan 531. — Inostranzeff, A., Eigenthümliche Kohle 544. — Kehrstedt, A., Trockene Destillation von Steinkohlentheer 541. — Kern, S., Siemens-Martinstahl 539. — Kessler, Krystallisirtes Kieselfluorwasserstoffhydrat 530. — König, J., und C. Krauch, Bestimm. des freien in Wasser gelösten Sauerstoffes 537. — Kretzschmar, M., Bereit. der Lackmustinctur 536. — Leeds, A. R., Bildung v. Wasserstoffsuperoxyd und Ozon 530. — Lunge, G., und H. Schäppi, Bildung und Constitution des Chlorkalkes 537 — Montblanc, Graf Charles de, und L. Gaulard, Reinigung von Gusseisen 544. — Mott, A., Absorpt. von Zucker durch Knochenkohle 539. — Möller, J., Mogdad-Kaffee 539. — Nobel, A., Concentrat. von Schwefelsäure 544; Reinigung von Gusseisen 544; Explosivstoff 544. — Ofenheim, V., Bleichen von Fetten 544. — Parkes, H., Verarbeitung der Nitrocellulose 544; Verarbeitung von Nitrocellulose 544. — Perkin, W. H., Oxydationsproducte des p-Toluidins 532; Analyse stickstoffhaltiger organ. Körper 536. — Perkin, A. G., p-Ditolylguanidin 533. — Petraeus, C. v., Fabrication von Aluminiumsulfat 544. — Ramdohr, Gebr., Entchlorung d. Chlormagnesiums 544. — Reiset, J., Kohlensäuregehalt d. Luft 530. — Roberts, W., Peptone als Nahrungsmittel 533. — Schuwirth, K., Benzenylamidophenylmercaptan 532. — Schlösing, Th., Kohlensäuregehalt der Luft 529. — Senhofer, C. und C. Brunner, Verh. von Pyrogalluss. und Galluss. zu kohlens. Ammon 531. — Sokoloff, N. V., Artes. Brunnen zu Staraja-Russa 536. — Stahlproduction der Erde 543. — Stebbins, Jam. H., Einwirk. von Benzotrichlorid auf primäre Amine 532. — Takamatsu. T., und W. Smith, Pentathions. 530. — Thiercelin, Varech 539. — Tidy, C. M., Flusswasser 536. — Tschirikow, A., Bestimm. des Schwefels in Steinkohlen, Anthracit und Coaks 537 — Vignan, Leo, und J. Bras Brasson, Biebricher Scharlach 541. — Warington, R., und W. A. Peake, Bestimm. des Kohlenstoffes im Boden 537. — Wartha, V., Bestimm. der temporären Härte des Wassers 536. — Wright, L. T., Verbrennungsproducte des Leuchtgases 530.

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 35. **Chemisches Central-Blatt.** 1. Septemb. 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

SEP 20 18

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

G. Brügelmann, Beiträge zur *Charakteristik der alkalischen Erden und des Zinkoxydes.* Durch Erhitzen bis zu vollständiger Zersetzung ihrer Hydrate, Carbonate und Nitrate werden die alkalischen Erden und das Zinkoxyd in folgenden Formen und mit folgenden Zahlen für das specifische Gewicht erhalten. Der Kalk aus dem Hydrate und Carbonate amorph, aus dem Nitrate regulär krystallisirt in Würfeln, in beiden Formen mit dem spec. Gew. 3,25. Der Strontian aus dem Hydrate oder Carbonate amorph mit dem spec. Gew. 4,51, dagegen aus dem Nitrate regulär krystallisirt in Würfeln mit dem spec. Gew. 4,75. Der Baryt aus dem Hydrate in optisch ein- oder zweiaxigen Krystallen (dieselben sind nicht näher definirbar) mit dem spec. Gew. 5,32, dagegen aus dem Nitrate regulär krystallisirt in Würfeln mit dem spec. Gew. 5,72. Die Magnesia, gleichviel ob aus dem Hydrate, Carbonate oder Nitrate dargestellt, stets amorph mit dem spec. Gew. 3,42 und endlich das Zinkoxyd aus dem Hydrate oder Carbonate amorph mit dem spec. Gew. 5,47, dagegen aus dem Nitrate in hexagonalen Pyramiden mit dem spec. Gew. 5,78. Unter Einhaltung der in den vorliegenden Beiträgen sowie der in des Vf's. früheren Mittheilungen enthaltenen, zum Zwecke der Erzielung möglichst grosser Objecte ausprobirten Bedingungen, entstehen beim Kalk ab und zu Krystalle mit einer Kantenlänge bis zu 1,5 mm und beim Strontian solche mit einer Kantenlänge bis zu 0,5 mm, während die Baryt- und Zinkoxyd-Krystalle nur unter Anwendung geeigneter Vergrösserungen erkennbar sind. (Z. anal. Chem. **19**. 283—90. Ende Juni. [11. Febr.] Leipzig, Knop's Labor.)

Boussingault, Ueber die *Zersetzung des Bariumsuperoxyd im Vacuum* bei Rothgluth. Aus den Versuchen ergab sich, dass der Baryt bei etwa 450° und gewöhnlichem Drucke Sauerstoff absorbirt und sich bei derselben Temperatur im Vacuum dissociirt. (Ann. Chim. Phys. [5.] **19**. 464—72. April.)

J. W. Mallet, *Revision des Atomgewichts des Antimons.* Aus dem Glührückstande des Ammoniakalauns leitet man das Atomgewicht 27,04—27,096 ab, durch Titriren von Aluminiumbromid mit Silbernitrat ergab sich 27,018—27,034, und durch Messung und Wägung (als Wasser) des H, welchen Al aus Natronlauge entwickelt, 26,99—27,005. Letzterer Zahl wird die grösste Wahrscheinlichkeit gegeben. (Chem. News **41**. 212. 6. Mai.)

P. Marguerite, Ueber ein neues *Aluminiumsulfat.* Ein solches von der Formel $Al_2O_3,2SO_3,12HO$ wurde durch Zersetzung des Ammoniakalauns durch Erhitzen und darauf folgende Krystallisation aus Wasser erhalten: rhomboëdrische Krystalle, in warmem Wasser leicht löslich. Vf. beschreibt noch andere Methoden der Darstellung, worauf zu verweisen ist. (C. r **90**. 1354—57. [7.*] Juni.)

Max Barth, Ueber die *Verbindung der Thonerde mit Kohlensäure und Ammoniak.* Der Niederschlag, den kohlensaures Ammoniak in Thonerdelösungen hervorbringt, ist schon oft untersucht (Vf. führt dies aus); mehrere Beobachter fanden ihn ammoniakhaltig, Langlois dagegen, sowie Urbain und Renoul nicht; letztere gaben ihm die Formel $CO_2 + 2Al_2O_3 + 8H_2O$. Vf. hat deren Versuche wiederholt, aber Ammoniak im Niederschlage gefunden nämlich 38,78—38,53—37,44 Al_2O_3, 19,40—19,16—17,70 CO_2, 4,92 NH_3 und 39,94 H_2O. Obige Formel kann also nicht richtig sein. (Lieb. Ann. 202. 372—75. 11. Mai. [8. März.] Halle.)

H. Moissan, *Einwirkung von Chlor auf Chromsesquioxyd.* Stark geglühtes Chromoxyd wird durch Glühen im Chlorstrome nicht verändert; war es nicht geglüht, so verwandelt es sich in Sesquichlorid; ist aber Wasser zugegen, sei es im Chlor, sei es im Chromoxyde, so wird dasselbe bei 440° zersetzt, wobei Salzsäure und Chlorochromsäure entsteht (alte Formeln):

$$Cr_2O_3 + nCl = Cr_2Cl_3 + 3O + (n-3)Cl$$
$$Cr_2Cl_3 + 4HO + nCl = 2CrO_2Cl + 4HCl + (n-3)Cl.$$

Der zur Bildung der Chlorochromsäure nöthige Sauerstoff kommt von der Zersetzung des Wasserdampfes durch Chlor bei 440°. Jedesmal, wenn bei dieser Temperatur Sauerstoff und Chromsesquichlorid sich bei einander finden, strebt das Oxychlorid CrO_2Cl zu entstehen: in der That treten bei der Siedetemperatur des Schwefels in einem Strome Sauerstoff, den man über Cr_2Cl_3 leitet, rothe Dämpfe von CrO_2Cl auf. Unterbricht man die Einwirkung feuchten Chlores auf Chromoxyd in dem Augenblicke, in welchem sich die rothen Dämpfe zu entwickeln beginnen, und treibt das überschüssige Chlor durch einen Strom trockener Kohlensäure aus, so erhält man ein braunes Pulver, welches in seiner Zusammensetzung den Oxychloriden von Moberg nahe steht. Dasselbe ist ein intermediäres Product, weniger oxydirt als die Chlorochromsäure und zersetzbar durch Wasser.

Sauerstoff verhält sich zu Chromoxyd ähnlich. Erhitzt man nicht geglühtes Cr_2O_3 in einem Strome feuchten oder trockenen Sauerstoffes, so nimmt es an Gewicht zu und verwandelt sich in einen grauschwarzen Körper, dessen Zusammensetzung der Formel CrO_2 nahe kommt. Derselbe entwickelt mit HCl Chlor, ganz wie MnO_2. (C. r. **90.** 1357 bis 60. [7.*] Juni.)

L. Magnier de la Source, Ueber *colloidales Eisenoxyd.* Vf. hat verschiedene Handelsproducte analysirt. Das an Eisenoxyd ärmste war $12Fe_2O_3 + Fe_2Cl_6$, das reichste $30Fe_2O_3 + Fe_2Cl_6$. Letzteres stimmt in seiner Zusammensetzung mit einem von Graham dargestellten Präparate überein. Dasselbe wurde einer fortgesetzten Dialyse unterworfen, wobei man folgende Verbindungen erhielt:

$$64Fe_2O_3 + Fe_2Cl_6,\quad 102Fe_2O_3 + Fe_2Cl,\quad 116Fe_2O_3 + Fe_2Cl_3,$$

von denen die letztere immer noch Chlor abtrat. Vf. glaubt hiernach schliessen zu dürfen, dass das Eisenoxyd unter gewissen Bedingungen für sich in Wasser löslich ist, zu welchem Schlusse Debray bereits vor längerer Zeit (1864) auf anderem Wege geführt wurde. Das Eisenhydrat ändert, indem es sich von dem Chloride trennt, sein Aussehen nicht. Seine Lösung, anfangs schwach sauer, wird dadurch zuletzt völlig neutral, ist klar und giebt mit Kaliumferrocyanür und Essigsäure Berliner Blau, und man kann deshalb mit Graham annehmen, dass es normales Hydrat, $2Fe_2O_3, 3H_2O$ (nicht $Fe_2O_3.H_2O$ Péan de St.-Gilles) ist. Das Verhalten beim Eintrocknen bestätigt dies. (C. r. **90.** 1352—54. [7.*] Juni.)

X. Rocques, Ueber die *Einwirkung des Wassers auf Zink, Kupfer und Blei.* Alle drei Metalle werden in reinem Zustande von gewöhnlichem Wasser, sowie von Salzlösungen (Chloriden, Dicarbonaten) sehr langsam angegriffen. Der Angriff ist lebhafter, wenn mehrere Metalle zugegen sind, und es findet dabei ein Transport von Substanz statt, weil in diesem Falle zu der chemischen Action auch noch ein elektrischer Strom tritt. Die Gegenwart von stickstoffhaltigen Substanzen und Ammoniak beschleunigt die Einwirkung, namentlich auf Zink. Am intensivsten ist die Wirkung bei Gegenwart von Sauerstoff; daher wurden offene Gefässe besonders stark an der Oberfläche des Wassers angegriffen. (Bull. Par. [N. S.] **23.** 499—501. 5. Juni. Paris. Soc. Chim.)

H. Reinsch, Notiz über *antimonhaltigen Braunstein.* Durch die saure Flüssigkeit, welche bei der Darstellung des Chlors mittels Salzsäure erhalten wurde, liess Vf. Schwefelwasserstoff strömen; es entstand dabei ein schmutzig gelbgrüner Niederschlag, welchen er zuerst für Schwefelarsen hielt; als er hierauf die Flüssigkeit stark mit Wasser verdünnte und wiederholt das Gas durchströmen liess, wurde ein schmutzig rothbrauner Niederschlag erhalten, welcher sich nach dem Auswaschen als Schwefelantimon erwies. Vf. konnte leider nicht erfahren, woher der verwendete Braunstein bezogen worden war; in reinem Pyrolusit konnte er keinen Antimongehalt auffinden. (J. pr. Chem. [N. F.] **22.** 111. Mitte Juni.)

V. H. Veley, Ueber *höhere Oxyde des Mangans.* Um solche kalifrei zu bekommen wurde Manganchlorür gelöst, mit Schwefelammonium behandelt, der Niederschlag gewaschen, in Essigsäure gelöst und durch die Lösung bei 52° Chlor geleitet. Der hierbei gebildete schwarze Körper ist ein Hydrat von $MnO, 5MnO_2$. Beim Erhitzen in einem warmen Luftstrome giebt er Wasser ab und nimmt O auf unter Bildung verschiedener Oxydhydrate, was von der Temperatur abhängt: bei 60—100° $MnO, 5MnO_2, 2H_2O$; bei 12? bis 130° $2Mn_6O_{11}, 3H_2O$; bei 200° $Mn_{12}O_{23}, H_2O$; in Sauerstoff bildet sich $MnO, 23MnO_2$, in keinem Falle aber Dioxyd. (Chem. N. **41.** 291. 25. [17.*] Juni. London, Chem. Soc.)

Theodor Willm, Zur Chemie der *Platinmetalle.* Entgegen den herrschenden Angaben zeigen alle durch Zink im Zustande höchst feiner Vertheilung ausgefällten Platinmetalle eine beträchtliche Löslichkeit in schwacher und starker Salpetersäure, so dass sich

aus einem solchen Gemenge das Palladium allein nicht durch jene Säure ausziehen lässt. Die Löslichkeit scheint ausserdem von dem relativen Gehalte (Massenwirkung) des Metallgemenges an dem einen oder anderen der es zusammensetzenden Bestandtheile abzuhängen. Reines Palladium ist selbst in dünnen Blechen schwierig in Salpetersäure löslich, alle anderen Platinmetalle dagegen in einigermassen compacterem Zustande vollkommen unlöslich. — Die Trennung des Palladiums allein aus einer Lösung, welche neben anderen Platinmetallen noch unedle Metalle, wie Kupfer, Blei und andere enthält, durch Schütteln der Lösung mit Quecksilber, gelingt nicht, da Quecksilber ausser Palladium sämmtliche in ihr befindlichen Platinmetalle niederschlägt, indem es mit letzterem wahrscheinlich ein Amalgam bildet. Aus den mit Quecksilber niedergeschlagenen Platinmetallen lässt sich durch einfaches Abdestilliren und nachheriges Glühen kein von Quecksilber freies Metall erhalten, da ein Theil des Quecksilbers sich hierbei fest mit den Platinmetallen vereinigt. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1198—1204. 28. Juni. [Mai.] Petersburg.)

Hermann W. Vogel, Ueber das *photochemische Verhalten des Bromsilbers bei Gegenwart von Gelatine*. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1204—8. 28. Juni. [Mai.] Berlin.)

Francesco Mauri, Ueber *Borowolframiate und Boromolybdate*. Die Notiz von Klein (S. 449) veranlasst den Vf., eine vorläufige Mittheilung über ähnliche Untersuchungen zu geben, die er seit längerer Zeit unternommen hat. Wolframsäureanhydrid löst sich in einer Lösung von Borax, und Salzsäure scheidet daraus die Wolframsäure wieder ab. Wenn man aber mit dem Zusatze des Anhydrids fortfährt, so kommt ein Moment, wo die Lösung durch Salzsäure nicht mehr getrübt wird. Sie enthält dann keine freie Borsäure, und durch langsame Verdunstung scheiden sich Krystalle aus, welche Bor und Wolfram enthalten. Von den Polyboraten des Ammoniums ausgehend, gewann Vf. gut krystallisirte Salze, deren Studium er unternommen haben würde, wenn nicht Klein seine Resultate bereits veröffentlicht hätte; nachdem dies aber geschehen, wird er sich auf die Untersuchung der bormolybdänsauren Salze beschränken. Die Molybdänsäure löst sich ebenfalls in Borax und giebt gut krystallisirte Salze. (Bull. Par. [N. S.] **33**. 564—65. 20. Juni. [23. Mai.] Rom.)

Armand Bertrand, *Verbindung des Titantetrachlorides mit Phosphorchlorür*. Mengt man beide, so erhält man kleine gelbe Krystalle, welche bei 85,5° schmelzen und beim Erkalten wieder krystallisiren. Die Analyse ergab die Formel $TiCl_4, PCl_3$. (Bull. Par. [N. S.] **33**. 365—66. 20. Juni.)

4. Organische Chemie.

C. Friedel und **M. Balsohn**, *Einwirkung des Bromdiphenylmethans auf Ammoniak*. Bringt man Bromdiphenylmethan $(C_6H_5)_2{=}CHBr$ (S. 313) mit alkoholischem Ammoniak zusammen, so scheidet sich nach einiger Zeit Bromammonium ab und die Flüssigkeit giebt mit Wasser als Hauptproduct *Aethylbenzhydroläther*. Wässeriges Ammoniak aber giebt nach 48 Stunden eine feste Masse, welche sich in siedendem Alkohol löst; aus dieser Lösung scheidet sich ein in Wasser unlöslicher, in Alkohol und Benzol löslicher Körper ab, der bei 136° schmilzt und der Analyse zufolge das *secundäre Amin des Diphenylmethans* ist:

$$2[(C_6H_5)_2{=}CHBr] + NH_3 = [(C_6H_5)_2{=}OH]_2NH + 2HBr.$$

Dasselbe ist indifferent und giebt mit Säuren keine Salze, ja löst sich nicht einmal darin. Es reagirt weder auf Methyljodid, noch auf Acetylchlorid bei 100°. In Benzollösung giebt es mit Pikrinsäure eine Verbindung, welche in kleinen symmetrischen, hexagonalen, goldgelben Blättern krystallisirt.

Die Mutterlaugen der alkoholischen Lösung hinterlassen beim Eindampfen eine halbfeste Masse, welche zum grösseren Theile aus dem obigen Amine besteht. An siedendes Wasser tritt sie das Bromhydrat eines Körpers ab, welcher durch Ammoniak als farbloses Oel abgeschieden wird. Letzteres scheidet nach längerer Zeit mikroskopische hexagonale Tafeln ab; es siedet bei 295° und ist das primäre Amin, $(C_6H_5)_2{=}CH.NH_2$, welches sich leicht mit Chlorwasserstoff und Schwefelsäure verbindet und ein schön gelbes Chloroplatinat bildet. Bezeichnet man mit *Benzhydryl* das Kohlenwasserstoffradical des Benzhydrols, so können diese beiden Amine *Benzhydrylamin* und *Dibenzhydrylamin* genannt werden. (Bull. Par. [N. S.] **33**. 587—89. 20. Juni. Paris, Soc. Chim.)

C. Friedel und **M. Balsohn**, *Neue Synthese der Diphenylessigsäure*. Diese wurde zuerst von Jena durch Reduction der Benzilsäure (Diphenylglykolsäure) mittels HJ, und später von Symons und Zincke durch Einwirkung von Zink und Benzol auf Bromphenylessigsäure dargestellt. Man kann sie auch aus dem Bromdiphenylmethan erhalten, wenn man dasselbe mit $^2/_3$ seines Gewichtes Cyanquecksilber 18 Stunden lang auf 165° erhitzt; das Product wird mit Benzol und Wasser aufgenommen, die Benzollösung getrennt und destillirt, wonach ein Rückstand bleibt, der mit alkoholischem Kali behandelt wird, bis er kein Ammoniak mehr giebt; das Gemenge wird mit Wasser und Aether geschüttelt, der Aether decantirt, die wässerige Lösung zur Verjagung des Aethers erhitzt und mit HCl versetzt. Hierdurch scheidet sich die Diphenylessigsäure ab, welche, aus siedendem Wasser

umkrystallisirt, feine, bei 148° (JENA 146°) schmelzende Nadeln bildet. Sie giebt mit Chromsäuremischung Benzophenon. Die Bildung der Diphenylessigsäure erfolgt nach den Gleichungen:

$$(C_6H_5)_2=CHBr + \frac{1}{2}HgCy_2 = (C_6H_5)_2=CH.Cy + \frac{1}{2}HgBr_2$$
$$(C_6H_5)_2=CHCy + KHO + H_2O = (C_6H_5)_2=CH-COK + NH_3.$$

Die Ausbeute ist ziemlich befriedigend. (Bull. Par. [N. S.] **33.** 589—91. 20. Juni. Paris. Soc. Chim.)

C. Graebe und **C. Mensching**, Ueber *Diphensäureanhydrid:* Bildung und Darstellung, Zerfallen beim Erhitzen, Phtaleïne desselben. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1302—5. 12. Juli. [28. Juni.] Genf.)

E. Giraud, *Darstellung des Indolins und seiner Verbindungen.* In seiner letzten Mittheilung (**79.** 569) hat Vf. die Darstellung des Flavindins von LAURENT und dessen Umwandlung in das von SCHÜTZENBERGER entdeckte (**77.** 613) Indolin beschrieben. Allein diese Methode, welche in einer Sublimation des Flavindins mit Zinkstaub besteht, ist sehr unvollkommen und giebt sehr wenig befriedigende Resultate. Vf. hat deshalb andere Wege versucht. Flavindin wurde in sehr verdünnter Natronlauge gelöst und zwei bis drei Tage lang mit dreiprocentigem Natriumamalgam in Berührung gelassen. Hierbei scheidet sich das Indolin als blassgelbes Reductionsproduct des Flavindins ab, welches man mit Wasser mischt, in Alkohol löst und durch viel Wasser wieder daraus abscheidet. Es enthält nur noch wenig Asche und kann durch Sublimation vollständig gereinigt werden. Die Reaction ist:

$$C_{32}H_{24}N_4O_5 + 14H = 2C_{16}H_{14}N_2 + 5H_2O.$$

Durch Einwirkung von Pikrinsäure konnte Vf. mehrere von SCHÜTZENBERGER angegebene Verbindungen erhalten. Die Chloroformlösung des Indolins, mit Chlor behandelt, gab $C_{16}H_{12}N_2Cl_2$; mit Salpetersäure in der Wärme erhielt man $C_{16}H_{12}N_2(NO_2)_2$; mit Schwefelsäure auf 180° eine Stunde lang erhitzt und dann durch Natriumcarbonat gesättigt, erhielt man krystallisirtes $C_{16}H_{12}N_2(SO_3Na)_2$. (C. r. **90.** 1429—30. [14.*] Juni. Paris. SCHÜTZENBERGER's Labor.)

Bruère, *Umwandlung des Terebenten in Cymol.* Als bestes Mittel hierzu empfiehlt Vf. die Einwirkung von neutralem Schwefelsäure-Aethyläther in geschlossenen Röhren bei 120°:

$$C_{10}H_{16} + SO_4(C_2H_5)_2 = C_{10}H_{14} + SO_2 + (C_2H_5)_2O + H_2O.$$

Hierbei bildet sich wahrscheinlich als Uebergangsproduct eine wenig beständige Verbindung von Terebenten mit dem Aethylsulfat: $C_{10}H_{16}, SO_4(C_2H_5)_2$. (C. r. **90.** 1428—29. [14.*] Juni. Paris. CAHOURS' Labor.)

W. N. Hartley, *Prüfung der Terpene* durch das *ultraviolette Spectrum.* In einer früheren Mittheilung hat der Vf. (mit HUNTINGTON) gezeigt, dass Cymol ein deutliches Absorptionsspectrum giebt, welches noch nicht völlig verschwindet, wenn man mit 5000 Vol. Alkohol verdünnt und eine Schicht von 15 mm Dicke nimmt. Auf diese Weise wurden Proben von Orangenöl, französischem und russischem Terpentinöle auf Cymol geprüft. Die ersteren beiden enthielten keins, das letzte weniger als 4 p. c. Auch sogenanntes Tereben ist frei von Cymol. (Chem. N. **41.** 291. 25. [17.*] Juni. London. Chem. Soc.)

H. E. Armstrong, Ueber *Camphydren.* Der Vf. kritisirt scharf die Angabe von LETTS (S. 359), dass bei der Einwirkung von Natrium auf festes HCl-Terpentinöl das Hauptproduct ein homogener Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}$ sei. Eine Wiederholung der Versuche von MONTGOLFIER hatten dessen Ansicht, dass dieses Product eine Mischung von *Camphor* $C_{10}H_{16}$ und *Camphydren* $C_{10}H_{18}$ ist, vollkommen bestätigt. Letzteres kann durch Schütteln mit Schwefelsäure und Destillation mit Dampf isolirt werden. (Chem. N. **41.** 290. 25. [17.*] Juni. London. Chem. Soc.)

R. Anschütz u. **J. von Siemienski**, Ueber einige *Phenanthrenderivate:* Bromphenanthrensulfosäure, erhalten durch Behandlung von Bromphenanthren mit concentrirter H_2SO_4; davon K-, Ba-, Ag-salz, Phenanthrolchinon aus Phenanthrol durch Schmelzen mit Kali. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1179—80. 28. [9.] Juli. Bonn.)

L. Prunier und **Eug. Varenne**, Ueber *Producte aus den Petroleumrückständen.* Die Vff. berichten ausführlich über diese Untersuchung, deren hauptsächlichste Resultate sie bereits früher (S. 359) der Oeffentlichkeit übergeben haben. Sie beschreiben die Untersuchungsmethoden und zeigen, wie ihre Resultate mit den von BERTHELOT über die pyrogene Bildung von Kohlenwasserstoffen wiederholt ausgesprochenen Gedanken übereinstimmen. Die Accumulation des Kohlenstoffes im Molekül nimmt immer rascher zu, das Moleculargewicht steigt bis zu einer noch wenig gekannten Grenze, welche der Bildung der eigentlichen Kohlen entspricht, d. h. der Entstehung von Körpern, die unlöslich sind, deren Gehalt an Kohlenstoff aber nicht grösser, ja selbst kleiner ist, als der der löslichen Producte. Diese hoch polymerisirten Körper scheinen sich bei sehr hohen Temperaturen zu depolymerisiren und gasförmigen Kohlenstoff (carbone gazeux) zu geben (Synthese des Acetylens mittels des Volta'schen Bogens). Dies ist der wahre Kohlenstoff (carbone veritable, carbone normal) wie es BERTHELOT ausgesprochen hat, und auf diese Weise kommt man zum An-

gangspunkte der Reihe der Kohlenwasserstoffe zurück. (Bull. Par. [N. S.] **33**. 567 bis 72. 20. Juni.)

Watson Smith und **George Wm. Davies**, Ueber *Pyren*. (J. Chem. Soc. **37**. 413 bis 16. C.-Bl. 1880. 294.)

Francis R. Japp, *Einwirkung zinkorganischer Verbindungen auf Chinone*. (J. Chem. Soc. **37**. 408–13. C.-Bl. 1880. 295.)

Oscar Bernheimer, Ueber die *Röstproducte des Kaffees*. Vf. erhielt hierbei vornehmlich drei Substanzen, und zwar die in den rohen Bohnen vorkommenden festen Fettsäuren, Caffeïn und einen neuen Körper, der als der Träger des Aromas des Kaffees zu betrachten ist. Die Menge des flüchtigen Caffeïn betrug, auf das Gewicht der rohen Bohnen bezogen, in 100 Theilen 0,28; etwas abweichend von den Resultaten anderer Forscher. Den neuen Körper, der ein schweres, an der Luft gelb werdendes Oel darstellt, bezeichnet er mit dem Namen „*Caffeol*". Nach Analysen und Dampfdichte kommt demselben die empirische Formel $C_8H_{10}O_2$ zu. Zur Aufklärung der Constitution des Caffeols hat er mehrere Versuche angestellt, doch erhielt er nur bei der Einwirkung von schmelzendem Aetzkali ein befriedigendes Resultat. Als Reactionsproduct wurde Salicylsäure constatirt, daraus folgt, dass der Körper mit grosser Wahrscheinlichkeit als ein Methylderivat des Saligenins anzusprechen ist. In geringer Menge wurden Hydrochinon, Methylamin und Pyrrol nachgewiesen. Merkwürdiger Weise konnte das von Bibra unter den Röstproducten aufgefundene Brenzcatechin nicht erhalten werden. Es wird dies übrigens dadurch erklärlich gemacht, dass es gelang, aus dem gerösteten Kaffeemehl die Kaffeegerbsäure, die also bei der hier angewendeten Rösttemperatur unverändert blieb, zu isoliren und an ihren Eigenschaften zu erkennen. (Wien. Anz. 1880. 92—93. [7.*] Mai. Wien. Barth's Labor.)

7. Analytische Chemie.

A. Jorissen, Ein neues Verfahren zur *Auffindung des Jods im Brom und in Brommetallen*. Wie L. Henry (1870) gezeigt hat, wirkt Chlorjod in der Wärme zersetzend auf chlorsaures Kali ein, und zwar im Sinne der Gleichung:

$$KO,ClO_5 + JCl = KO,JO_5 + 2Cl.$$

Alles Jod wird so in jodsaures Kali übergeführt. Wie der Vf. gefunden hat, verhält sich das Bromjod analog. Wenn man Brom, welches Jod — wenn auch nur in äusserst geringer Menge — enthält, mit einer kaltgesättigten Lösung von chlorsaurem Kali kocht, so lässt sich in der so erhaltenen Flüssigkeit das Vorhandensein von Jodsäure nachweisen. Am meisten eignet sich hierzu die Reduction der Jodsäure unter Abscheidung von Jod durch Morphin, eine Reaction, welche bekanntlich sehr empfindlich ist. Der Vf. konnte mit Hülfe derselben noch 2 dcmg jodsaures Kali, gelöst in 20 ccm Wasser, an der schwachen Violetfärbung erkennen, welche Chloroform beim Schütteln ertheilt wurde. Zum Nachweis des Jods in käuflichem Brom räth Vf. folgendermassen zu verfahren. Man bringt einige Tropfen des zu untersuchenden Broms in eine kleine Porcellanschale, fügt 30 ccm einer kalt gesättigten Lösung von chlorsaurem Kali zu und kocht, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Dann giesst man die Lösung in ein Reagenzrohr, lässt abkühlen, fügt einige Tropfen einer schwefelsauren Morphinlösung und etwas Chloroform zu und schüttelt. Nimmt letzteres eine violette Färbung an, so war Jod vorhanden. Zur Prüfung des Bromkaliums auf Jod genügt es, die Lösung desselben mit zwei oder drei Tropfen reinen Bromwassers und einigen ccm einer kalt gesättigten Lösung von chlorsaurem Kali zu versetzen und zu verfahren wie eben beschrieben. Dem Vf. gelang es auf diese Weise, das Jod in einer Mischung von 0,00016 g Jodkalium und 5 g reinem Bromkalium nachzuweisen. (Journ. de Pharm. d'Anvers; Z. anal. Ch. **19**. 353–54. Juni.)

Leopold Mayer, Neue *Methode zur quantitativen Bestimmung der arsenigen Säure bei Anwesenheit von Arsensäure*. Dieselbe beruht auf folgendem Zersetzungsprocess: Enthält eine Lösung ausser arseniger Säure keine andere Substanz, welche die ammoniakalische Silberlösung in der Kochhitze reducirt, so geht die Reduction nach folgender Gleichung vor sich:

$$As_2O_3 + 2Ag_2O = As_2O_5 + 2Ag_2.$$

Um die Richtigkeit dieser Gleichung sicherzustellen, wurden abgewogene Mengen reiner arseniger Säure, theilweise für sich, theilweise gemengt mit reiner Arsensäure, durch Ammoniak in Lösung gebracht und nun zur stark ammoniakalischen Lösung Silbernitrat im Ueberschusse hinzugegeben. Nach längerem ($^1/_2$ stündigem) Kochen hatte sich das reducirte Silber in Form eines feinen Pulvers abgeschieden und konnte nun abfiltrirt und gewogen werden. Die auf diese Weise erhaltenen Silbermengen entsprachen genau der angewandten arsenigen Säure (nach vorangehender Gleichung), wie die im Original beigegebenen Beleganalysen, die zum Theile von **Gust. Weber** ausgeführt wurden, zeigen. Das reducirte Silber muss, ebenso wie bei der Eder'schen Methode, „zur Bestimmung des Eisenoxyduls neben Eisenoxyd bei Anwesenheit von organischen Säuren" mit warmem Ammoniak und etwas salmiakhaltigen Wasser gewaschen werden. Sollte sich jedoch bei

der Reduction das Silber theilweise in Form eines Spiegels an die Wandungen des Becherglases absetzen, so braucht man nur diese geringen Mengen in Salpetersäure zu lösen, das Silber als Chlorsilber zu fällen und dann als solches zu der Hauptmasse des Silbers hinzuzufügen, denn diese kleinen Quantitäten Chlorsilber werden beim Glühen durch die Kohle des Filterchens zu Silber reducirt. Die Bestimmung der arsenigen Säure ist auf diese Weise äusserst leicht und sicher auszuführen und kann in sehr kurzer Zeit beendigt sein. Will man diese Methode auf die Bestimmung von arseniger Säure neben Arsensäure anwenden, so bestimmt man durch Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung die arsenige Säure, welche nach der Reduction des Silbers in Arsensäure übergeht und nun gemeinschaftlich mit der ursprünglich vorhandenen Arsensäure bestimmt werden kann. Aus der Differenz ergiebt sich dann die Menge der letzteren. Selbstverständlich kann auch Arsensäure nach der beschriebenen Methode bestimmt werden, nach vorhergegangener Reduction zu arseniger Säure. (J. pr. Ch. [N. F.] **22**. 103—5. Mitte Juni. [April.] Wien.)

H. Rocholl, *Abscheidung der Kieselsäure* bei der *Analyse der Kalksteine, Eisenerze und anderer Mineralien*. (Chem. N. **41**. 234—35. Ende Mai.)

Ewald Geissler, Zur *Bestimmung des Sodagehaltes in der Pottasche*. Vf. empfiehlt die Methode von **Graeger**, welche darauf beruht, dass gleiche Gewichtstheile kohlensaures Kali und kohlensaures Natron verschiedene Mengen Säure zu ihrer Sättigung gebrauchen, da das Aequivalent der ersteren Verbindung rund 69, das der letzteren 53 ist. 53 Theile Soda gebrauchen also genau so viel Säure, als 69 Theile reiner Pottasche zur Sättigung: 10 g kohlensaures Natron 188,7 ccm Normalsäure, 10 g kohlensaures Kali 144,9 ccm Normalsäure oder, bedient man sich nicht der Normallösungen, sondern abgewogener Mengen krystallisirter Säuren, Oxalsäure oder Weinsäure, so gebrauchen zur Sättigung 10 g kohlensaures Natron 11,80 g Oxalsäure, 10 g kohlensaures Kali 9,11 g Oxalsäure; bezüglich: 10 g kohlensaures Natron 14,15 g Weinsäure, 10 g kohlensaures Kali 10,81 g Weinsäure. Ein Gemenge von 9 g kohlensaures Kali und 1 g kohlensaurem Natron, also eine mit 10 p. c. Soda verunreinigte Pottasche, gebraucht 9,4 g Oxalsäure oder 11,14 g Weinsäure, 0.27 bezüglich 0,31 g Säure mehr als die reine Pottasche, demnach eine Menge, die auf jeder gewöhnlichen Wage mit Leichtigkeit abzuwägen ist. Dass man bei Prüfung der Pottasche mittels dieser Differenzmethode vorher erst Wasser, Unlösliches, salzsaure und schwefelsaure Salze bestimmen muss, ist selbstverständlich. (Pharm. C.-H. **21**. 207—9. 17. Juni. Dresden.)

Edmund Seibt, Zur *Kalkbestimmung in Zuckersäften*. Bei der in der Praxis nicht selten vorkommenden Bestimmung des Gesammtkalkes in den Säften der Zuckerfabrication, den Scheide-, Dünn- und Dicksäften etc. begeht man einen nicht unerheblichen Fehler, wenn man die Fällung mit oxalsaurem Ammonium ohne Weiteres und ohne Rücksicht auf die Gegenwart der sie verhindernden organischen Substanzen vornimmt, wie in Folgendem kurz nachgewiesen werden soll. 50 g des zu untersuchenden Saftes wurden auf die gewöhnliche Weise mit oxalsaurem Ammonium versetzt, das Filtrat im Wasserbade verdampft, vorsichtig verkohlt, mit heissem (mit etwas Essigsäure) angesäuertem Wasser ausgelaugt, der kohlige Rückstand verascht, mit Essigsäure digerirt, filtrirt, das Filtrat mit dem wässerigen Auszuge vereinigt und der CaO nach bekannter Methode bestimmt.

Die Resultate zweier, auf diese Weise im Suranyer Laboratorium angestellter Versuche sind aus Folgendem ersichtlich:

	I. Dicksaft p. c.	II. Dünnsaft p. c
a. CaO-Gehalt durch directe Fällung im Safte	0,2120	0,0709
b. CaO-Gehalt des Filtrates von a.	0,0035	0,0014.

Hieraus ergiebt sich bei I. ein Fehler von 1,64, bei II. ein Fehler von 1,97 p. c., der sich für filtrirte Säfte allerdings bedeutend niedriger stellen mag. Die Quelle desselben ist in erster Reihe offenbar in dem Vorhandensein der im Rübensafte bekanntlich stets vorkommenden citronsauren Alkalien zu suchen, womit jedoch nicht gesagt sein soll, dass nicht auch andere organische Verbindungen — und vielleicht in noch höherem Grade — der Fällung hemmend oder doch beeinträchtigend entgegenwirken; dass aber auch nach der Scheidung Citronensäure und andere organische Säuren, resp. deren Salze, wenigstens theilweise im Safte zurückbleiben, hat bekanntlich seinen Grund in der gleichzeitigen Gegenwart der Alkalien, welche durch den Zusatz von Kalk freigemacht werden und dazu beitragen, dass die Kalkverbindungen der Säuren nicht vollständig abgeschieden werden.

In allen Fällen also, wo es auf genaue Resultate ankommt, wird es, wie aus dieser kurzen Darlegung erhellt, jedenfalls erforderlich sein, die organischen Substanzen, bevor man zur Kalkbestimmung schreitet, durch Veraschung oder sonstige Mittel, etwa $KClO_3$ und HCl zu zerstören. (N. Z. f. Rüb.-Zucker-Ind. **4**. 312. Ende Mai.)

H. Fresenius und **F. Bergmann**, 1. Zur *elektrolytischen Bestimmung des Nickels u. Cobalts*; 2. Zur *elektrolytischen Bestimmung des Silbers*. (Z. anal. Chem. **19**. 314—24 und 324—27. Ende Juni.)

W. Diehl, Zur *Bestimmung des Bleies auf massanalytischem Wege*. Die Methode ist eine Modification der H. Schwarz'schen (1863) und beruht auf der Ausfällung des Bleies mit Kaliumdichromat und Bestimmung des Chromsäureüberschusses mit unterschwefligs. Natron. (Z. anal. Chem. **19**. 306—9. Ende Juni. [Februar.] Emser Hütte.)

E. A. Grete, *Extractbestimmung im Weine*. Durch Zusatz einer abgemessenen Menge titrirten Barytwassers werden die flüchtigen Bestandtheile gebunden und aus dem Verdampfungsrückstande der wahre Extractgehalt in einer vom Vf. näher angegebenen Weise berechnet. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1170—75. 28. [14.] Juni. Zürich.)

Dupré, *Entdeckung fremder Farbstoffe im Weine*. Der ächte Farbstoff des Weines dialysirt sehr langsam, während verschiedene andere, zur Färbung des Weines benutzte Farbstoffe reichlich dialysiren. Zur Erkennung benutzt man Würfel aus Leimgallerte, mit einem nassen Messer geschnitten, von $^3/_4$'' Seite. Einen solchen lässt man eine gewisse Zeit lang im Weine und nimmt dann einen Centralschnitt davon. War der Wein rein, so ist der Farbstoff nach 24 Stunden nur wenig eingedrungen, während andere bereits das Centrum erreicht haben. Der Vf. hat verschiedene Farbstoffe in dieser Weise untersucht und bei allen diese Thatsache bestätigt gefunden; nur das Alkannaroth dialysirt schwer, alle übrigen leicht. Das Alkannaroth lässt sich aber von dem Weinfarbstoffe durch sein Absorptionsspectrum (in saurer Lösung) unterscheiden, welches drei Banden zeigt. Ferner wird Weinfarbstoff durch Ammoniak grünlichbraun und zeigt eine unbestimmte Absorptionsbande in Gelb, während Alkannaroth blau wird und zwei Absorptionsbanden zeigt. Häufig lässt sich die Natur des Farbstoffes schon durch die Farbe des Würfels erkennen. Die Gelatinelösung wird aus 1 Thl. Gelatine, 1 Thl. Glycerin und 8 Thln. Wasser bereitet. (Chem. N. **41**. 269—70. 11. [3.*] Juni. London, Chem. Soc.)

H. Fleck, *Quantitative Bestimmung des Fuchsins im Fleische*. Das zu untersuchende Fleisch wird, entsprechend zerkleinert, mit Amylalkohol so lange digerirt, als letzterer noch gefärbt abläuft. Die filtrirten Auszüge werden auf $^1/_{10}$ ihres Volumens abdestillirt, der Destillationsrückstand in einer Porcellanschale in gut ziehendem Wasserbade zur Verflüchtigung des Amylalkoholes eingedampft, der gewöhnlich fettige Rückstand in Petroleumäther gelöst. Die erhaltene rothbraune Lösung wird mit absolutem Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) geschüttelt. Hierbei lagert sich der Petroleumäther mit dem gelösten Fette über die alkoholische Fuchsinlösung ab. Man schüttelt letztere so oft (4—5 mal) mit Petroleumäther aus, bis dieser kein Fett mehr enthält, was durch Verdunstungsversuche zu controliren ist; zieht dann im Scheidetrichter vorsichtig die alkoholische Fuchsinlösung ab und versetzt dieselbe mit überschüssiger Ammoniaklösung, entfernt das sich abscheidende schwefelsaure Ammoniak durch Filtration der Flüssigkeit und verdampft das entfärbte oder schwach gelblich gefärbte Filtrat in tarirter Platinschale oder Glasschale zur Trockne. Der Rückstand ist reines Fuchsin. Man gewinnt 80—85 p. c. des zur Färbung angewendeten Materiales. (Pharmaceut. Centralh. **21**. 204. 10. Juni.)

Hans Vogel, Beitrag zur *Milchanalyse*. Vf. wägt die Milch nicht mehr in offenen, sondern in verschlossenen Gefässen ab, weil er gefunden hat, dass dieselbe in einem Gefässe mit 159 cm Oberfläche in 5 Minuten 11 bis 17 mg verlieren kann. Ferner dampft er sie mit Sand in kleinen verzinnten Eisenschiffchen ein, welche er behufs der Extraction gleich in den Soxhlet'schen Extractionsapparat setzen kann. (Polyt. J. **237**. 59—60. Anf. Juli. Memmingen.)

Karl Hilbig, Kritische Beurtheilung der Methoden, welche zur *Trennung und quantitativen Bestimmung der verschiedenen Chinaalkaloide* benutzt werden. (Pharm. Z. f. Russl. **19**. 289—300. und mehrere Fortsetzungen. Juni. Juli.)

Wilhelm Lenz, Zur *Gehaltsbestimmung des Glycerins*. Versuche mit dem *Refractometer** von E. Abbe (zur Bestimmung des Brechungsindex) unter Benutzung vorhandener Tabellen über das specifische Gewicht der Glycerinlösungen ergaben die Ungenauigkeit der letzteren. Vf. hat deshalb eine neue Tabelle (s. S. 552) berechnet, indem er aus der Elementaranalyse von käuflichem Glycerin die Zusammensetzung berechnete, damit verschiedene Lösungen herstellte und durch Interpolation die Tabelle vollendete.

Die Beobachtungen mit dem grossen Abbe'schen Refractometer stimmen meist bis auf wenige Einheiten der vierten Decimale überein, während die mittlere Differenz der Brechungsindices für 1 p. c. Glycerin 13,5 Einheiten derselben Decimale beträgt. Man wird daher mit Hülfe der Tabelle den Procentgehalt einer wässerigen Glycerin-Lösung aus der Refraction bis auf ca. 0,5 p. c. genau bestimmen können. Eine quantitative Bestimmung aus der Refraction mit Hülfe des Abbe'schen Refractometers hat jedoch, abgesehen von dem äusserst geringen, nur wenige Minuten für die Bestimmung betragenden Zeitaufwande einen ganz hervorragenden Vorzug — sie ist ausführbar mit nur einem einzigen Tropfen Flüssigkeit.

---

* E. Abbe, Neue Apparate zur Bestimmung des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens fester und flüssiger Körper. Jena, Mauke 1874 und Sitzgsber. der Jenaischen Ges. 21. Febr. 1879.

Tabelle über das spec. Gewicht und den Brechungsindex[*] wässeriger Glycerinlösungen.

Wasserfreies Glycerin	Spec. Gew. bei 12—14° C.	Brechungsind. bei 12,5—12,8° C.	Wasserfreies Glycerin	Spec. Gew. bei 12—14° C.	Brechungsind. bei 12,5—12,8° C.	Wasserfreies Glycerin	Spec. Gew. bei 12—14° C.	Brechungsind. bei 12,5—12,8° C.
p. c.			p. c.			p. c.		
100	1,2691	1,4758	67	1,1795	1,4267	34	1,0880	1,3772
99	1,2664	1,4744	66	1,1764	1,4249	33	1,0852	1,3758
98	1,2637	1,4729	65	1,1733	1,4231	32	1,0825	1,3745
97	1,2610	1,4715	64	1,1702	1,4213	31	1,0798	1,3732
96	1,2584	1,4700	63	1,1671	1,4195	30	1,0771	1,3719
95	1,2557	1,4686	62	1,1640	1,4176	29	1,0744	1,3706
94	1,2531	1,4671	61	1,1610	1,4158	28	1,0716	1,3692
93	1,2504	1,4657	60	1,1582	1,4140	27	1,0689	1,3679
92	1,2478	1,4642	59	1,1556	1,4126	26	1,0663	1,3666
91	1,2451	1,4628	58	1,1530	1,4114	25	1,0635	1,3652
90	1,2425	1,4613	57	1,1505	1,4102	24	1,0608	1,3649
89	1,2398	1,4598	56	1,1480	1,4091	23	1,0580	1,3636
88	1,2372	1,4584	55	1,1455	1,4079	22	1,0553	1,3622
87	1,2345	1,4569	54	1,1430	1,4065	21	1,0525	1,3609
86	1,2318	1,4555	53	1,1403	1,4051	20	1,0498	1,3595
85	1,2292	1,4540	52	1,1375	1,4036	19	1,0471	1,3572
84	1,2265	1,4525	51	1,1348	1,4022	18	1,0446	1,3559
83	1,2238	1,4511	50	1,1320	1,4007	17	1,0422	1,3546
82	1,2212	1,4496	49	1,1293	1,3993	16	1,0398	1,3533
81	1,2185	1,4482	48	1,1265	1,3979	15	1,0374	1,3520
80	1,2159	1,4467	47	1,1238	1,3964	14	1,0349	1,3507
79	1,2122	1,4453	46	1,1210	1,3950	13	1,0332	1,3494
78	1,2106	1,4438	45	1,1183	1,3935	12	1,0297	1,3480
77	1,2079	1,4424	44	1,1155	1,3921	11	1,0271	1,3467
76	1,2042	1,4409	43	1,1127	1,3906	10	1,0245	1,3454
75	1,2016	1,4395	42	1,1100	1,3890	9	1,0221	1,3442
74	1,1999	1,4380	41	1,1072	1,3875	8	1,0196	1,3430
73	1,1973	1,4366	40	1,1045	1,3860	7	1,0172	1,3417
72	1,1945	1,4352	39	1,1017	1,3844	6	1,0147	1,3405
71	1,1918	1,4337	38	1,0989	1,3829	5	1,0123	1,3392
70	1,1889	1,4321	37	1,0962	1,3813	4	1,0098	1,3380
69	1,1858	1,4304	36	1,0934	1,3798	3	1,0074	1,3367
68	1,1826	1,4286	35	1,0907	1,3785	2	1,0049	1,3355
67	1,1795	1,4267	34	1,0880	1,3772	1	1,0025	1,3342

Gerade dieser letztere Umstand veranlasste den Vf., das Abbe'sche Refractometer zu prüfen und das Resultat dieser Prüfung speciell für Glycerin ist, wie vorstehend gezeigt, dass die refractometrische Bestimmung bei Benutzung einer Tabelle der aräometrischen nicht sehr nachsteht. In Fällen, in welchen Substanzen von bekanntem Brechungsvermögen vorliegen, wird man unter Umständen mit Hülfe des Refractometers auf optischem Wege auch dann noch eine quantitative Bestimmung ermöglichen können, wenn die geringe Menge der vorhandenen Substanz bezw. Lösung jede andere Bestimmungsweise unmöglich macht.

Hieran knüpft Vf. noch einige Bemerkungen über die *Verwendung des Refractometers in der practischen Analyse*, auf welche wir verweisen. (Z. anal. Ch. **19**. 297—305. Ende Juni. [Februar.] Münster.)

A. Mott, Practische *Werthbestimmung der Zuckerarten des Handels.* Um eine gute Durchschnittsprobe aus einer grösseren Zuckerladung zu erhalten, sollen bei der Werthbestimmung in Betracht gezogen werden: die Anzahl der Fässer, aus denen die Probe gezogen wurde, die Marke, sowie Färbung des Zuckers, die Beobachtung, ob viel Gummi zugegen, die Höhe des Bodensatzes in den Fässern (er ist um 2—10 p. c. gering-

* Nach van der Willigen (Fortschr. d. Physik 1869. 288) betragen die Aenderungen der Brechungsindices bei 1° Temperaturerhöhung für ein Glycerin von der Dichte 1,24049—0,00025; 1,19286—0,00023; 1,16270—0,00022; 1,11463—0,00021; bei Wasser —0,00008; nach Listing (ebend. 294) für ein Glycerin von der Dichte 1,2535—0,000320 bei 1° Temperaturveränderung.

werthiger an Zucker als die darüberstehenden Schichten), der Zustand der Ladung — wenn sie durch Wasser geschädigt, lässt sich kaum eine Durchschnittsprobe ziehen — endlich der Procentgehalt an Zucker, an Verunreinigungen, an Trockensubstanz, sowie der Procentgehalt an Zucker in der Trockensubstanz. Wie aus der Anzahl aller dieser Beobachtungen das Facit zu ziehen ist, wird kurz besprochen und an Beispielen erläutert. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1147. 14. Juni.)

Carpentin, *Bestimmung der freien Fettsäuren in Oelen.* Lösen derselben in Alkohol, Gelbfärben mit Curcuma und Titriren mit Natronlauge. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **1**. 501—2. Juni.)

F. Fischer, Ueber die *Untersuchung von Schmierölen.* Vf. giebt eine *historische Zusammenstellung* aller bisher zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Methoden, und spricht dann insbesondere über die Apparate zur Bestimmung der Fähigkeit eines Schmieröles, die Reibung zu vermindern. Mit einem neueren Apparate von Thurston führten vor einiger Zeit **F. Frese**, **Borchers** und der Vf. mehrere Versuchsreihen mit deutschen und amerikanischen Mineralölen im Vergleiche zu fetten Oelen aus. Bei den in folgender Tabelle

Untersuchtes Oel	Versuchsdauer	Umdrehungen		Zeigerausschlag			Temperatur F.			Reibungs-Coëfficient
		Gesammt	Für 1 Min.	Geringster	Grösster	Mittel	Anfang	Ende	Mittlere Zunahme	
Rohöl (Deutsch. Schmieröl)	15	8180	545,3	9,3	13,2	10,44	87°	124°	2,47	
	15	7970	531,3	8,5	13,0	10,86	87	117	2,00	0,100
	12	8010	667,5	9,67	11,3	10,2	93	127	2,83	
Valvoline, bestes amerik. Maschinenöl	20	10180	509,0	10,0	12,7	10,76	90	125	1,75	0,103
	13	8150	626,9	9,4	14,8	10,92	90	128	2,92	
Feinstes Knochenöl . .	15	8890	592,7	8	13,75	9,57	55	104	3,27	0,091
Baumöl (Provenceröl) .	15	7530	502,0	9,5	13,0	10,79	84	116	2,13	0,103
Rüböl	17	9000	529,4	10,0	17,5	15,3	87	135	2,82	0,146

Der Reibungscoëfficient ist der Quotient aus Zeigerausschlag durch Zapfendruck.

zusammengestellten Versuchen wurde jedesmal genau 0,18 ccm Oel auf den Zapfen gebracht, der Zapfendruck auf 1 Quadratzoll betrug 48 Pfund engl. (3,375 k auf 1 qcm), der Gesammtdruck 105 Pfund, die Anfangstemperatur des Zapfens 55 bis 93° F. oder 12,8 bis 33,9° C. Bei 1800 bis 2100 Umdrehungen stellte sich das deutsche Mineralöl (von Oedese) noch günstiger gegen die übrigen Oele, während das feine Uhrenöl dann wesentlich zurücktrat. Immerhin bestätigen diese wenigen Versuche die schon von Dollfus (Pol. J. **153**. 231) gemachte Beobachtung, dass gutes Mineralöl die Zapfen kühler hält und die Reibung besser und anhaltender vermindert als Baumöl und Rüböl.

Solche Reibungsversuche sind aber nur dann practisch massgebend, wenn sie unter denselben Verhältnissen gemacht werden, unter denen die Oele später wirklich gebraucht werden sollen. Die Schmiermittel wirken eben nur dadurch Reibung vermindernd, dass sie eine Schicht zwischen den bewegten Flächen bilden und dadurch die unmittelbare Berührung derselben hindern. Die Reibung muss somit um so geringer werden, je leichter die einzelnen Moleküle des Schmiermittels gegen einander beweglich sind. Bei stärkerem Drucke wirkt jedoch das leichtflüssige Oel zur Seite gepresst, bei grosser Umdrehungsgeschwindigkeit auch wohl fortgeschleudert, so dass sich die reibenden Flächen nun doch berühren. Für starken Druck soll demnach ein zähflüssiges, für schwachen Druck ein leichtflüssiges Oel gewählt werden, so dass für schwere Maschinen ein anderes Oel verwendet werden sollte als für leichte, für niedere Temperaturen ein anderes als in der Wärme, welche die Oele dünnflüssiger macht. Für jeden bestimmten Zweck soll man daher ein besonders dazu geeignetes Schmieröl auswählen.

Bei der Untersuchung eines Oeles ist es somit wichtig, den Flüssigkeitsgrad desselben bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen. Nasmyth (1851) lässt die Oele auf einer 2 m langen, wenig geneigten Eisenplatte herunterfliessen, um so gleichzeitig Anhaltspunkte für die Oxydationsfähigkeit der Oele zu gewinnen. Bailey (1878) verwendet in ähnlicher Weise eine schräg liegende, erwärmte Glasplatte. A. Vogel (1863) und Colemann (1873) bestimmen die Ausflussgeschwindigkeiten. Die von ihnen angegebenen Apparate haben aber den Fehler, dass die Ausflussspitzen nur bei Versuchen mit Zimmertemperatur die Wärme des Oeles selbst haben, dass somit keine übereinstimmenden Resultate damit erzielt werden können. Vf. hat daher einen Apparat construirt, in welchem das zu prüfende Oel auf eine bestimmte Temperatur gebracht und dann ein bestimmtes Quantum (65 ccm) davon durch ein 5 mm langes, und 1,2 mm weites Röhrchen zum Ausfluss gebracht werden

kann, wobei man die zum Ausfliessen nöthige Zeit bestimmt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Das spec. Gew. wurde mittels des Pyknometers bestimmt. Beim Schütteln von 5 ccm Oel mit 5 ccm Wasser scheidet sich letzteres farblos und klar wieder ab, wenn die Oele rein sind. Werden 5 ccm Oel mit 5 ccm Kalilauge von 1,35 spec. Gew. geschüttelt und erwärmt, so scheidet sich die Lauge aus reinen Mineralölen leicht und farblos wieder ab; bei mangelhaft gereinigten Theerölen wird sie dunkel, während fette Oele verseifen. Werden 5 ccm Schwefelsäure von 1,6 spec. Gew. mit 5 ccm Oel geschüttelt und auf etwa 80 ° erwärmt, so scheidet sich die Säure aus reinen Mineralölen nur wenig oder gar nicht gefärbt ab; dunklere Färbung deutet auf mangelhafte Reinigung, bei Fetten auf Schleim und dergl. Es wurden ferner 5 ccm Oel mit 5 ccm concentrirter Salpetersäure in Reagenzgläschen bei 20° Anfangstemperatur stark geschüttelt; zugleich wurde die Temperatur mit einem sehr empfindlichen Thermometer bestimmt. Bei gereinigten Mineralölen steigt die Temperatur nur 2 bis 3°, bei ungereinigten bis 12°, bei Braunkohlentheeröl aber fast 46°, so dass dieses Verhalten zur Auffindung des Braunkohlentheeröles mit verwendet werden kann. Die beiden letzten Spalten enthalten die Zeit in Secunden, welche erforderlich ist zum Ausfliessen von 50 ccm Oel aus dem beschriebenen Apparate; destillirtes Wasser gebrauchte hierzu 38 und 25 Secunden.

	Ursprüngliche Farbe	Spec. Gew. b. 15°	Salpeters. Temperat.-Zunahme	Ausflusszeit bei 10°	Ausflusszeit bei 40°
Wasser . . .	—	1,000	—	38 Secund.	25 Secund.
1. Erdöl von Steinwörde	dunkelbraun	0,9401	5,4°	Unbestimmb.	1465
2. Desgl. von Wietze .	dunkelbraun	0,9460	8,2	11 450	1175
3. Desgl. v. Hölle bei Heide	dunkelbraun	0,9395	12,1	4 380	598
4. Desgl. von Oedese .	braun	0,9089	4,8	1 335	202
5. Desgl. von Sehnde .	dunkelbraun	0,8498	10,9	79	43
6. Valvoline feinstes Spindelöl .	schwach gelb	0,8700	0,7	465	118
7. Valvoline Amber Spindelöl .	orangegelb, grünlich fluorescirend	0,8698	1,3	472	129
8. Valvoline feinst. Maschinenöl	braun, grünblau fluorescirend	0,8797	2,7	2 695	368
9. Valvoline Cylinderöl . .	desgl.	0,8904	2,6	12 060	1090
10. Braunkohlentheeröl .	braun	0,8911	45,6	71	42
11. Rüböl	hellbraungelb	0,9169	2,5	615	191
12. Olivenöl . . .	hellgelb	0,9178	1,6	605	16[illegible]

(Schüttelt man die Oele a. mit Wasser, so bleibt dasselbe bei 1, 3 bis 10 und 12 farblos und ... bei 2 und 11 schwach trübe; b. mit Kalilauge, so bleibt diese bei 2 bis 9 und 12 farblos, ... bei 1, 2 und 10 gelb und verursacht bei 11 und 12 Verseifung; c. mit Schwefelsäure, ... diese bei 1 bis 9 gelblich bis gelb, bei 10 schwarzbraun, bei 11 grünlich, bei 12 gelb...

Diese Versuche zeigen, dass die in Nordwestdeutschland vorkommenden rohen Erdöle vortreffliche Schmieröle sind, die den amerikanischen und kaukasischen mindestens gleichgestellt werden müssen. Das Oel von Steinvörde und Wietze erweist sich als Cylinder..., das von Hölle für besonders schwere, das von Oedese für mittelschwere und leichte Maschinen, während das Sehnder Oel wohl erst destillirt werden muss. Sämmtliche Oele sind völlig frei von Säuren, so dass Metalle selbst nach Monate langem Stehen an der Luft in keiner Weise angegriffen werden. Das Oel von Oedese, welches Vf. im vorigen Herbst der Quelle selbst entnommen hat, entwickelt erst bei 78° Spuren entzündlicher Dämpfe, fängt aber erst bei 260° selbst an zu brennen, ist daher völlig gefahrlos. Bei der fractionirten Destillation gingen über: bis 220° 2,1 p. c., bis 300° 13,5 p. c., bis 350° 64... Rest 19,4 p. c. Das Rohöl erstarrt noch nicht bei —22°, während Valvoline-Maschinenöl bei —14° erstarrt. Mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, scheidet sich eine schwarze sehr zähe Masse ab, während das Oel nur schwach gelbbraun wird und dünnflüssiger als das Rohöl. Durch Schütteln mit einer Chlorkalklösung kann es noch heller und ... riechend erhalten werden (Polyt. J. **154**. 317). In Benzin ist es ohne Rückstand ...

Es ist bemerkenswerth, dass 1 l des mit dem Oele aus dem Bohrloche bei Oedese geförderten Wassers enthält: 3,011 g Chlornatrium, 0,460 g kohlensaures Calcium, ... kohlensaures Magnesium, als Dicarbonate Spuren von Schwefelsäure, Kieselsäure ... ganischem. Dieses Kochsalz-Vorkommen deutet auf grössere Oelvorräthe, so dass ... vorhanden ist, dass die Erdölquellen Nordwestdeutschlands in kurzer Zeit ganz ...

mit vorzüglichen Schmierölen versorgen werden, welche weder verharzen, noch säuern wie die Fette. (Polyt. Journ. **236**. 487—97. Mitte Mai. Hannover.)

E. Königs, *Untersuchung von Erde auf Producte der Leuchtgasfabrication.* Vf. hatte die Aufgabe, die Inficirung des Erdreiches durch Stoffe der Gasfabrication chemisch festzustellen. Er rührte zu diesem Zwecke die betreffende Erde mit Wasser zu einem Schlamme an und unterwarf sie mittels Einleiten von Wasserdampf der Destillation. Unter den Destillationsproducten fand sich neben anderen Stoffen, die als flüssige Kohlenwasserstoffe, wie sie im Leuchtgase in Dampfform auftreten, zu betrachten sind, auch Naphtalin. Dasselbe ist durch die Eigenschaft characterisirt, in concentrirter alkoholischer Lösung mit einer ebenfalls concentrirten Lösung von Pikrinsäure versetzt, eine Verbindung einzugehen, die in gelben Krystallnadeln anschiesst. Die Trennung der verschiedenen Kohlenwasserstoffe war, weil in zu geringer Menge vorhanden, nicht ausführbar, sie waren aber als solche durch Geruch, Leichtflüchtigkeit, Unzerstörbarkeit durch Säuren und Alkalien wohl characterisirt. Carbolsäure war im Destillate in erwähnenswerther Menge nicht vorhanden.

Bei dieser Gelegenheit erwähnt Vf. noch, dass ein zur weiteren Aufklärung der übrigens bekannten leichten Sublimirbarkeit des Naphtalins angestellter Versuch mit Deutlichkeit ergab, dass dieser erst bei 210° C. siedende Körper mit erstaunlicher Leichtigkeit durch Zuleitung von Wasserdampf zu sublimiren, resp. zu reinigen ist. Bei Anwendung einer recht grossen tubulirten Glasretorte zur Sublimirung einer kleinen Menge Naphtalin mittels Einleitens von Wasserdampf tritt eine interessante, mit dem Schneien vergleichbare Erscheinung auf, sobald man eine Abkühlung der Retorte durch Einführung kalter Luft bei Wegnahme der Dampfleitung bewirkt, indem alsdann der ganze Raum der Retorte mit unzähligen, freischwebenden, weissen krystallinischen Massen erfüllt wird, die sich an den Wandungen niederschlagen. (Corr.-Bl. d. ver. anal. Chem.: Arch. Ph. [3.] **16**. 461. Juni.)

Kleine Mittheilungen.

Mittheilungen über die Versuche zur Beseitigung des Hüttenrauches bei der Schneeberger Ultramarinfabrik zu Schindler's Werk bei Bockau in Sachsen,

von Cl. Winkler. Die Dämpfe aus dieser Fabrik wirkten auf die benachbarten Waldungen so nachtheilig, dass es für das Werk zur Existenzfrage wurde, dieselben unschädlich zu machen, aber erst nach jahrelangen Versuchen wurde dies erreicht. Eine grosse Schwierigkeit lag darin, dass die Gase stark verdünnt, massenhaft mit Russ beladen und von sehr schwankender Zusammensetzung waren. Die Entfernung der schwefligen Säure allein durch Wasser in der Weise, dass die Rauchgase durch grosse, reichlich mit Wasser überrieselte Coakethürme geführt wurden, gaben ein höchst klägliches Resultat. Es wurde nun zunächst weiter die Verarbeitung der Rauchgase auf Schwefelsäure versucht.

Bei Gelegenheit von Versuchen, welche den Zweck hatten, Klarheit über die chemischen Vorgänge im Gay-Lussac-Thurme zu erlangen, hatte Winkler die Beobachtung gemacht, dass Nitrosulfonsäure in Gestalt von sogen. nitroser Schwefelsäure (Thurmsäure) schwefligsaures Gas direct in concentrirte Schwefelsäure überzuführen vermag, während andererseits Stickoxyd entbunden wird. Ist hierbei gleichzeitig überschüssiger Sauerstoff vorhanden, so wirkt dieser auf das frei gewordene Stickoxyd oxydirend ein und die Folge hiervon ist eine stete Rückbildung der vorübergehend zerlegten Nitrosulfonsäure. Reduction und Oxydation folgen dabei in stetem, momentanem, unmittelbarem Wechsel aufeinander; ein dauerndes Freiwerden und mithin ein Entweichen von Stickoxyd, ein Verlust an dem werthvollen Sauerstoffträger kann nicht eintreten, und nur in dem Maasse, als neugebildete Schwefelsäure zur ursprünglichen Flüssigkeit hinzutritt und somit der Procentgehalt an Nitrosulfonsäuse sich vermindert, wird deren Wirksamkeit eine Abnahme erleiden, und man wird schliesslich an einem Punkte anlangen, wo die nitrosen Verbindungen sich in einer so grossen Schwefelsäuremasse vertheilt finden, dass es aus practischen Gründen zweckmässig erscheint, die Flüssigkeit einmal abzusetzen und den Betrieb mit frischer Thurmsäure weiter zu führen. Theoretisch müsste sich mit einer gegebenen Menge Thurmsäure eine unbegrenzte Menge schwefliger Säure auf diesem Wege in Schwefelsäure überführen lassen, wobei selbstverständlich ein entsprechender, eben ausreichender Feuchtigkeitsgehalt des Gases vorausgesetzt wird.

Bei der Schneeberger Ultramarinfabrik waren die diesem Verfahren zu Grunde liegenden Bedingungen sämmtlich gegeben, es wurde daher ein Versuchsthurm eingerichtet, und als dieser ausgezeichnete Resultate ergab, trug man kein Bedenken, den Process in grösseren Maassstab überzutragen. Als Absorptionsmittel verwendete man 60gradige Schwefelsäure, welcher man 2 p. c. Salpetersäure (N_2O_5) zugesetzt hatte; bei Einwirkung der schwefligen Säure ging nämlich, wie Vorversuche gezeigt hatten, eine derartige Mischung sehr leicht in Nitrosulfonsäure über und wirkte dann ganz so, wie die Säure der Gay-Lussac-Thürme. Die Ergebnisse der Praxis waren nun aber durchaus ungünstige. Zwar fand anfänglich eine unverkennbare Absorption der schwefligen Säure bis zu

etwa 70 p. c. von deren Gesammtmenge statt, aber nur zu bald traten braune Dämpfe von salpetriger Säure auf und gleichzeitig erlitt die Schwefelsäure eine sich von Stunde zu Stunde steigernde Verdünnung, indem sie sich des in den Verbrennungsproducten der Steinkohle enthaltenen Wasserdampfes in gieriger Weise bemächtigte. Die Einwirkung dieses Wasserdampfes war zwar vorhergesehen, aber sie war ganz ausserordentlich unterschätzt worden. Es blieb jetzt nur ein Mittel zur Abhülfe übrig: Man musste die Gase vor dem Eintritte in den Thurm einer ausreichenden Trocknung unterwerfen und sie zu diesem Zwecke mit einem Schwefelsäureregen in Berührung bringen. Aber schon bei den Vorversuchen im grossen Maassstabe, bei den man wirkliche Nitrosulfonsäure in Gestalt von Thurmsäure der Freiberger Schwefelsäurefabriken benutzte, blieb der Erfolg weit hinter den Erwartungen zurück. Erlitt die Schwefelsäure auch keine Verdünnung mehr, so wurden doch im günstigsten Falle nur 50 bis 60 p. c. der in den Gasen enthaltenen schwefligen Säure aufgenommen und man gelangte im Allgemeinen zu der Ueberzeugung, dass der Process verhältnissmässig langsam verlaufe, sein Gelingen somit die Anwendung sehr umfänglicher Absorptionsapparate voraussetze, dass man sich mit einem Worte in den Verhältnissen getäuscht habe. So entschloss man sich denn, den betretenen Weg überhaupt zu verlassen und die Erreichung des Zieles unter Anwendung eines anderen Verfahrens und unter fortgesetzter Benutzung der nun einmal geschaffenen Anlage anzustreben; man versuchte die Verarbeitung der Rauchgase auf Schwefel.

Bekanntlich liefert die Ultramarinfabrication als Auslaugeproduct der Rohfarbe beträchtliche Mengen Glaubersalz in Gestalt einer concentrirten Lösung, die sich durch Abdampfen nur mangelhaft verwerthen lässt. Die zunächst beabsichtigte Ueberführung dieses Glaubersalzes mit Hülfe der beim Glühprocesse entweichenden schwefligen Säure in unterschwefligsaures Natron erwies sich als zu kostspielig. Man entschloss sich deshalb zu einer Abänderung derart, dass man das zur Verfügung stehende Glaubersalz durch Reduction mit Kohle in Schwefelnatrium überführte und dieses in Lösung brachte, um es direct als Absorptionsmittel für die schweflige Säure zu benutzen und es auf diese Weise in unterschwefligsaures Natron überzuführen. Bei den Versuchen in kleinem Maassstabe mit einem hölzernen Absorptionsthurme von 3,5 m Höhe und 0,6 m Weite war die Absorption der schwefligen Säure eine geradezu tadellose, die ursprünglich gelbe Schwefelnatriumlösung floss aus dem Thurme farblos und nur durch ausgeschiedenen Schwefel getrübt ab. Dampfte man dieselbe ohne Weiteres unter Zusatz von Steinkohlenpulver zur Trockne und erhitzte hierauf den erhaltenen Rückstand zum Glühen, so erhielt man ein höher geschwefeltes Natriumsulfid, welches, in Lösung übergeführt und innerhalb des Thurmes mit dem schwefligsauren Gase behandelt, wiederum unterschwefligsaures Natrium und eine entsprechend reichlichere Schwefelausscheidung lieferte. Dieses Verhalten führte erklärlicher Weise auf den Gedanken, statt auf die Gewinnung von unterschwefligsaurem Natron auf diejenige von Schwefel hinzuarbeiten und so ein Product zu erzielen, welches gleich bei der Ultramarinfabrication selbst wieder verwendet werden konnte. Man brauchte die aus dem Thurme abfliessenden Laugen nur zum Kochen zu erhitzen, wobei der darin suspendirte Schwefel eine Verdichtung erfuhr, und dieselben sodann ein Sandfilter passiren zu lassen. Der Schwefel blieb auf diesem zurück, die klar abfliessende Salzlösung floss direct auf eine Abdampfpfanne, wurde dort mit Steinkohlenpulver gemischt und zur Trockne verdampft, worauf man den Rückstand der Schmelzung zu unterwerfen hatte, um ihn wieder in wirksames Schwefelnatrium zurückzuverwandeln. Bei der Uebertragung des Processes in den grossen Maassstab gelangte man aber zu total anderem Ergebnisse. Es erfolgte zwar eine vollkommen befriedigende Absorption der schwefligen Säure, aber die Flüssigkeit floss ungefärbt und wasserklar ab. Das Schwefelnatrium war vollkommen verschwunden, aber keine Spur einer Schwefelabscheidung wollte sich zeigen. Ebensowenig trat eine solche ein, wenn man die Flüssigkeit mit einer stärkeren Säure versetzte, ein Beweis, dass auch kein unterschwefligsaures Natron gebildet worden war. Ein sorgfältiges Studium der verhältnissmässig wenig bekannten Polythionsäuren ergab denn auch, dass beim Zusammenwirken von schwefliger Säure und Schwefelnatriumlösung die Temperatur einen ganz ausserordentlichen, bisher nicht beachteten Einfluss übt. Während bei mittlerer Temperatur unter Schwefelabscheidung unterschwefligsaures Natron gebildet wird, entsteht bei 40° ausschliesslich tetrathionsaures Natron nach der Gleichung:

$$Na_2S + 3SO_2 = Na_2S_4O_6.$$

Nun führten aber die in den Absorptionsthurm eintretenden Verbrennungsgase der Flüssigkeit so viel Wärme zu, dass deren Temperatur auf 40° und selbst darüber stieg, und was bei den Vorversuchen nicht der Fall gewesen war, trat hier ein, es wurde nicht mehr Schwefel und unterschweflige Säure, sondern es wurde vorwiegend Tetrathionsäure gebildet.

Kaum gemacht, sollte diese Wahrnehmung auch schon eine höchst willkommene practische Bestätigung erfahren, die gleichzeitig einen Fingerzeig für die Verarbeitung der aus dem Thurme abfliessenden Flüssigkeit, der sogen. zersetzten Lauge, gab. Als nämlich eine grössere Menge dieser zersetzten Lauge in einem eisernen Kessel zur Krystallisation abgedampft werden sollte, begann dieselbe sich gelb zu färben und schied gleich darauf massenhaft tadellos schönen und reinen Schwefel ab, der anfänglich als lockerer voluminöser Schaum obenauf schwamm, bald aber beträchtliche Verdichtung erlitt und sich als körniges Pulver zu Boden setzte. Bei dieser Zersetzung ging das tetrathionsaure Natron in Glaubersalz über, während sich gleichzeitig schweflige Säure entwickelte:

$$Na_2S_4O_6 = Na_2SO_4 + SO_2 + 2S.$$

So hatte sich denn ein chemischer Process von ziemlicher Einfachheit herausgebildet, der es ermög-

lichte, die in den Rauchgasen in grosser Verdünnung auftretende schweflige Säure in elementaren Schwefel und damit wieder in nutzbare Form überzuführen. Derselbe ist denn auch von 1868 bis 1877 in Anwendung gewesen. Nur stellte man in den letzten Jahren das Schwefelnatrium nicht mehr durch Reduction des Glaubersalzes mit Steinkohlenpulver her, sondern führte, um mit einer Schwefelnatriumlösung von stetig gleichbleibender Beschaffenheit arbeiten zu können und dadurch einer Controle überhoben zu sein, welche geradezu einen eigens für diesen Zweck angestellten Beamten erfordert hätte, eine neue Methode der Schwefelnatriumdarstellung ein. Es beruhte diese auf der Umsetzung zwischen Glaubersalz und Schwefelbarium in concentrirter warmer Lösung, Absetzenlassen des gebildeten Niederschlages von schwefelsaurem Baryt und Rückverarbeitung desselben auf Schwefelbarium. Sobald die klare, jetzt völlig reine Schwefelnatriumlösung abgezogen war, wusch man gedachten Niederschlag ganz oberflächlich aus, mischte ihm ein zu seiner Reduction ausreichendes Quantum Steinkohlenpulver unter, überliess das Gemenge der Austrocknung durch abgehende Wärme und stampfte es in Thontiegel ein, die in grosser Zahl in einen geeigneten Glühofen eingesetzt wurden. Nach erfolgtem Brande erhielt man ein tadelloses Schwefelbarium, welches zu Klumpen von der Kegelgestalt der Tiegel zusammengesintert war, aber doch noch so viel Porosität besass, dass es sich mit Leichtigkeit in warmem Wasser auflöste. Allerdings hinterliess es hierbei etwa 20 p. c. Rückstand; aber dieser bestand in der Hauptsache aus Schwerspath und Kohle und konnte ohne Weiteres zur eigenen Arbeit zurückgegeben werden.

Der gesammte Process zerfiel also in vier Operationen:

1. Darstellung des Schwefelbariums ($BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO$).
2. Umsetzung des Schwefelbariums mit Glaubersalz zu Schwefelnatrium und schwefels. Baryt ($BaS + Na_2SO_4 = Na_2S + BaSO_4$).
3. Absorption der in den Rauchgasen enthaltenen schwefligen Säure unter Bildung von tetrathionsaurem Natron ($Na_2S + 3SO_2 = Na_2S_4O_6$).
4. Zerlegung des tetrathionsauren Natrons in Glaubersalz, schweflige Säure und Schwefel ($Na_2S_4O_6 = Na_2SO_4 + SO_2 + 2S$).

Es wurden also Schwerspath und Glaubersalz ihrer ganzen Menge nach wieder ausgebracht, während von der schwefligen Säure sich nur zwei Drittel in Schwefel verwandelten, das dritte Drittel hingegen zwar absorbirt, aber bei der Operation 4 wieder in Freiheit gesetzt wurde. Es musste dem Thurme wieder zugeführt werden und bildete somit einen continuirlichen Durchläufer. Der thatsächliche Materialaufwand erstreckte sich einzig auf die Steinkohle, die bei der Darstellung des Schwefelbariums als Reductionsmittel und Heizmaterial erfordert wurde und deren man ausserdem zum Kochen der zersetzten Laugen behufs Freimachung des Schwefels bedurfte.

Ein Uebelstand des Verfahrens war aber der, dass es unbedingt der Ueberwachung durch einen erfahrenen Chemiker bedurfte und ein solcher war auf Schindler's Werk ebenso wenig vorhanden und im übrigen ebenso wenig nöthig wie ein chemisches Laboratorium. In dem Maasse, als die vorhandenen Beamtenkräfte sich auf den in steter Steigerung begriffenen Fabricationsbetrieb concentriren mussten und der Absorptionsanlage nur noch nebensächliche Aufmerksamkeit zuwenden konnten, sank auch das Schwefelausbringen, welches sich längere Zeit hindurch auf ziemlich befriedigender Höhe gehalten hatte.

Man ging daher schliesslich zu einem anderen Verfahren über, welches sich, wenn auch mit einem gewissen mässigen Geldaufwande und unter Verzichtleistung auf ein Ausbringen, doch in einfacherer und bequemerer Weise, mit einer Art Selbstthätigkeit, höchst befriedigend betreiben lässt. Dasselbe beruht auf Absorption der schwefligen Säure durch Kalkstein. Kalkmilch liess sich keinesfalls verwenden, weil der Kostenaufwand ein viel zu beträchtlicher gewesen wäre, da die Gase, um deren Reinigung es sich handelt, im Wesentlichen aus den Verbrennungsproducten der Steinkohle bestehen. Der Kalkstein muss dem zu reinigenden Gase in Stückenform und in grosser Masse dargeboten und gleichzeitig reichlich mit Wasser überrieselt werden, dessen absorbirende Wirkung auf die schweflige Säure sich dann mit der neutralisirenden des Kalksteines zu vereinigen vermag und welches seiner Menge nach im Stande ist, die gebildeten schwer löslichen Salze, schwefligsaures und schwefelsaures Calcium, in gelöstem Zustande fortzuführen. Der Erfolg übertraf alle Erwartung; es gelangen unter allen Verhältnissen 90 p. c. der in den Gasen enthaltenen schwefligen Säure zur Absorption und auch im Uebrigen lässt der Betrieb der Anlage nicht das mindeste zu wünschen übrig. Vor allem bedarf derselbe keiner wesentlichen Beaufsichtigung. Es ist nur zeitweilig nöthig, eine neue Lowryladung Kalkstein nachzufüllen. Denn unter dem gleichzeitigen Einflusse von Wasser und schwefliger Säure werden die Kalksteinstücken förmlich benagt und gelangen allmälig zum gänzlichen Verschwinden. Eine Inkrustirung des Kalksteines mit schwefligsaurem Kalk oder Gyps tritt nie ein, im Gegentheil werden, wie dies nun durch zweijährige Erfahrung mit Sicherheit festgestellt ist, die gebildeten schwer löslichen Salze vollkommen vom durchfliessenden Wasser fortgenommen. Es wird sich deshalb das beschriebene Verfahren auch in allen den Fällen bewähren, wo es sich um die Beseitigung dünner schwefligsaurer Gase handelt, sobald geeignetes und billiges Absorptionsmaterial in Gestalt von Kalkstein, Marmor, Dolomit, Kalktuff u. dgl., sowie ausreichende Wassermengen zur Verfügung stehen, und aus diesem Grunde hat es der sächsische Privatblaufarbenwerksverein für geboten erachtet, sich das Verwerthungsrecht für die aus einer langen Reihe kostspieliger Versuche hervorgegangene Vorrichtung zur Unschädlichmachung verdünnter saurer Gase

oder Dämpfe durch Patentnahme zu sichern. (Sep.-Abdr. aus Jahrb. f. d. B.- u. Hüttenw. im Kgr. Sachsen 1880. [21 Seit.]; D. Ind.-Ztg. 1880. 172—74.)

Pharmacognostische Notizen. Aus dem Handelsberichte von Gehe & Co. in Dresden. April 1880. *Benzoë.* Die mehrere Jahre äusserst selten gewesene Siam-Benzoë ist jetzt wieder etwas häufiger zugeführt worden, doch bedang dieselbe noch den hohen Preis von 25 ℳ für schöne lose Mandeln, herab bis zu 20 ℳ für unansehnliche kleine Waare. Auch bei diesen Preisen kann die Darstellung der Benzoësäure (bekanntlich des Hülfsstoffes zum äusserst modern gewordenen Natrium benzoicum) aus Siam-Benzoë nicht lohnen, und man blieb auf Verwendung der Palambang-Benzoë angewiesen, die bei der enormen Nachfrage nach Acidum und Natrium benzoicum sich ansehnlich höher stellte.

Carica Papaya. Mit diesem Namen bezeichnet man den Saft eines in den Vereinigten Staaten Columbiens heimischen Baumes (vergl. Wurtz und Bouchet, **79.** 633.) Er quillt aus zu diesem Zwecke gemachten Einschnitten, ist neutral, von milchiger Beschaffenheit und wird in jenen Gegenden mit dem besten Erfolge zum Garkochen des Fleisches verwendet. Ohne Zweifel besitzt er eine ausserordentliche verdauende Kraft, denn rohes Fleisch, gekochtes Eiweiss, Kleber, Fibrin sollen davon nach einer mehrstündigen Digestion erweicht und dann gelöst werden, und wenn es gelingen sollte, ihn in haltbarer Form zum Versandt zu bringen, so dürfte er mit der Zeit ein wichtiger Artikel des medicinischen Verbrauches werden.

Cortex Quebracho. Wurde zuerst von Franz Pensoldt, Oberarzt der medicinischen Poliklinik und Docent in Erlangen, als fieberwidriges Mittel und bezw. als Surrogat der Chinarinde empfohlen, zugleich aber gegen Asthma stürmisch begehrt. Nach Berichten aus Buenos Ayres soll die Rinde des Quebracho blanco, einer Apocynee (Aspidosperma Quebracho), diejenige sein, welche daselbst als Heilmittel gegen Fieber Anwendung findet. Von dieser Rinde scheinen aber vorerst nur kleine Schaumuster nach Europa gekommen zu sein, während eine wirkliche Sendung uns jetzt erst in Aussicht gestellt worden ist. Bisher hat man wohl allgemein mit dem Quebrachoholze sich behelfen müssen. Dieses, das Holz des Quebracho colorado, stammt indess nach unserem Gewährsmanne von einer ganz anderen Pflanze, nämlich von Loxopteringium Lorentzii, Griesebach, einer Terebinthiacee, und findet schon lange wegen seines fast 20 p. c. betragenden Gerbstoffgehaltes in der Gerberei ausgedehnte Verwendung. Das daraus bereitete Extract, wie auch die Tinctur davon, waren in den letzten Monaten lebhaft gefragt und sollen in allen Fällen von Dispnoë gute Erfolge erzielt haben, fieberwidrige Eigenschaften jedoch nicht besitzen. Nach vielfach vorgenommenen therapeutischen Prüfungen äussert sich auch Pensoldt in der Berliner klinischen Wochenschrift vom 8. März d. J. dahin, dass in vielen Fällen von Dyspnoë, und besonders bei Emphysem und den dieselben begleitenden Athembeschwerden, beim Gebrauche von Lignum Quebracho günstige Wirkungen beobachtet wurden, wie auch weitere Wahrnehmungen über eine nicht minder wohlthätige Beeinflussung von Bronchitis, Phthisis pulmonum, ferner bei Herzfehlern vorschiedener Art, ja selbst bei Asthma spasmodicum, gemacht worden seien. Auch sei die medicinische Wirksamkeit dieses Holzes, entgegen der der Quebrachorinde, von gar keinen störenden Nebenwirkungen begleitet. Nachträglich wird bemerkt, dass als angeblich echte Quebrachorinde vielfach nichts anderes als die Cortex copalchi, eine Nebensorte der Cascarillrinde, in Gebrauch gewesen sein soll.

Folia Jaborandi. Die echten von Pilocarpus pinnatus, einer Rutacee, stammenden und aus Pernambuco und Para kommenden Blätter werden, selbst wenn sie, was fast immer der Fall, bräunlich und stielig sind, wegen ihres Reichthumes an Pilocarpin lieber genommen, als die schönen grünen, stielfreien Blätter, welche wiederholt von Südbrasilien aus der Provinz Matto grosso zugeführt wurden. Bezüglich dieser ist der Gehalt an Pilocarpin mindestens zweifelhaft, auch steht noch nicht fest, ob sie von der bereits früher verworfenen Serronia Jaborandi, einer Piperacee, abstammen oder, was wahrscheinlicher ist, von einem anderen Geschlechte der Rutaceen.

Tartarus. Infolge der wenigen guten Weinernten seit 1868, sowie der ungeheuren Verwüstung, welche die Phylloxera besonders in den Weinbergen Frankreichs angerichtet hat, sind die Vorräthe von Bordeauxweinen wie auch von Weinstein in erster Hand ausserordentlich klein geworden und ist sehr bedeutendes Steigen der Wein- und Weinsteinpreise eingetreten. Diese Preiserhöhung, die bei gewissen hochfeinen Weinsorten über 100 p. c. ausmacht, mag bei Weinstein mindestens auf 50 p. c. zu veranschlagen sein und scheint noch nicht auf ihrem Höhepunkte angelangt, da es zahlreicher guter Weinlesen bedürfen wird, ehe die Production wieder zunehmen kann. Gereinigter Französischer wie Venetianischer Weinstein sind natürlich ebenfalls theurer geworden, wenn auch noch nicht ganz in dem Maasse, wie die Rohwaare.

Acidum benzoicum artificiale. Von künstlicher Säure wird die ex urina dargestellte bevorzugt, weil in der Farbenfabrication mit der aus Toluol gewonnenen Säure minder gute Resultate erzielt werden. Es spricht dies für die Ansicht eines berühmten Chemikers, dass es zwei chemisch verschiedene Benzoësäuren giebt, und dass die Kohlensäure sich in denselben anders gruppirt befinde: einmal im Nebenkerne, einmal im Hauptkerne. Benzoësäure e toluolo ist hauptsächlich für Fabrication von Natrium benzoicum gesucht, da einige Aerzte gefunden haben wollen, dass die Wirkung solchen Präparates eine andere und bessere sei, als selbst des aus echter Harzbenzoësäure dargestellten. Wahrscheinlich hat der der Toluolbenzoësäure anhaftende, im Geruche an Bittermandelöl erinnernde ätherisch-ölige Körper Antheil an dieser Wirkung.

Aethylidenum chloratum, welches als Abfallproduct bei der Chloralfabrication in früheren Jahren zu Spottpreisen ausgeboten wurde, ist als Anaestheticum Mode geworden und bei grosser Nachfrage kaum zu beschaffen.

Duboisinum. Der Preis dieses Artikels ist noch viel zu hoch, um in erfolgreiche Mitbewerbung mit dem Atropin treten zu können. Auch ist nach der „Lancet" bei Anwendung desselben mit mehr Vorsicht umzugehen, als beim Atropin, da ersteres leicht Schwindel und sogar Delirium hervorbringt.

Evonyminum, eine harzähnliche Substanz, die von Evonymus atro-purpureus, einer Celastrinee, erhalten wird, wird neuerdings von Rutherford in British Medical Journal als ein höchst wirksames Stimulans bei Leberkrankheiten empfohlen. Die Dosis beträgt 2 Gran und ist Abends zu nehmen, während früh ein purgirendes Salz zu folgen hat. Evonymin wirkt noch bei Weitem minder reizend auf den Verdauungskanal wie Podophyllin.

Gelseminum. Die neue electrische Schule der Mediciner Nordamerikas hat es verstanden, die Aufmerksamkeit unserer Aerzte auf dieses Resinoid zu lenken, in ähnlicher Weise wie früher auf das Resinoid des Podophyllum und Veratrum viride. Das Gelseminum ist ein Narcoticum sedativum und hat einen besonders lähmenden Einfluss auf die Bewegungsnerven. In grösseren Dosen setzt es die Circulation herab und bewirkt Verdunkelung des Gesichtes durch Abstumpfung der Sehnerven. Auch gilt es als Mittel gegen Malaria und remittirende Fieber.

Pilorcarpinum. Der Rival des Physostigminum als Mydriaticum kommt mehr und mehr in Aufnahme, wenn auch nicht gerade als Augenmittel. Hauptsächlich gangbar ist das salzsaure Salz, welches seiner leichteren Löslichkeit wegen vor dem salpetersauren, und infolge seiner bequemeren Dispensirbarkeit vor dem purum, einer öligen Flüssigkeit, den Vorzug verdient. Aus den Blättern einer aus der Provinz Mattogrosso kommenden Pilocarpus-Art wurde wiederholt versucht, das Alkaloïd darzustellen, daraus aber nur ganz minimale Quantitäten unkrystallisirbaren Salzes erhalten. Fiedler hat dasselbe auf seine physiologischen Eigenschaften geprüft und berichtet darüber, dass dasselbe dem echten Pilocarpin zwar ähnlich in der Wirkung, von diesem aber ganz wesentlich dadurch verschieden sei, dass es vorwiegend die unangenehmen, weniger die schätzbaren Eigenschaften des letzteren besitze, indem es sich nur gering schweisstreibend zeige, dagegen aber Unterleibsbeschwerden und Speichelfluss in grösserem Masse hervorbringe, als das Alkaloïd der von Pernambuco kommenden Rutacee.

Thymol scheint in Deutschland seine Rolle, als ein Ersatz des Phenols für gewisse Zwecke, ausgespielt zu haben. Der hohe Preis einestheils und die nicht so kräftige Wirkung anderentheils haben der Einführung dieses Präparates gleich von seinem ersten Erscheinen ab hinderlich im Wege gestanden. Zur Zeit ist Thymol nur noch für England und Amerika gefragt, wo einzelne Chirurgen ihm den Vorzug vor Phenol geben. (Ph. C.-H. **21.** 146—47 und 155—57. 29. April u. 6. Mai.)

Nachtrag zu der Zusammenstellung der Analysen der fossilen sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe, von C. Zincken.

Namen	Fundorte	Analysen					Autor
		Kohl.-stoff	Wass.-stoff	Sauer-stoff	Asche	Schwef.	
Posepnyt	Great-Western, Quecksilberminen Californiens	72,47	9,20	18,33			Johnston
Berengilit	Insel Trinidad, Arien in Peru	71,84	9,95	18,21			H. Dietrich*
Asphalt	Coxitambo	95,0	9,5	15,5			Boussingault
Butyrellit	„Pechstümpfe" in Irland	75,0	12,5	12,5			Brazier
Braunroth. Harz	Libanon, ohne Bernsteinsäure	75,0	12,5	12,5			Bronner
Guyaquillit	Guyaquill, Südamerika	76,66	8,17	15,16			Johnston
Stanekit	Fundorte des Pyroretin	76,71	7,30	15,99			Stanek
(Pyroretin z. Th.) Neudorfit	Neudorf, Mähren Kreide	78,04	9,84	12,12			H. Dietrich*
Mückit	desgl. desgl.	79,22	9,57	11,21			H. Dietrich*
Schlanit	Kladno, Carbon	81,47	8,71	9,82			Laurenz
(Anthraroxen z. Th.) Torbanit	eine Cännelkohle	82,28	11,54	2,66			Johnston
Copalit grauer	Highgatehill	85,40	11,78	2,66			Johnston
„ gelber	bei London	85,67	11,47	2,87			Johnston

* Nach handschriftl. Mittheil. von H. Dietrich in Pribram. Nach denselben ist „D. Arich" auf S. 74 (aus den Verh. d. k. k. R.-A. übergegangen) ein in Dietrich zu verbessernder Druckfehler. (B.- und Hüttenm.-Ztg. **39.** 183. Ende Mai.)

Barff's Verfahren zum Schutze des Eisens gegen Rost. In einem stehenden Kessel erzeugter Dampf gelangt mit etwa 6 Atm. in den im Feuerraume liegenden Ueberhitzer, eine spiralförmig gewundene Eisenröhre von 12 m Länge und 25 mm Durchmesser. Aus derselben tritt der überhitzte Dampf unten in eine aus Backsteinen hergestellte, mit einer Feuerung versehene Kammer, welche von den Feuergasen in Canälen umzogen wird. Der überschüssige Dampf und Wasserstoff entweichen durch eine Röhre im Gewölbe der Kammer unter die Feuerung des Dampferzeugers. Nachdem die Kammer auf 260° erhitzt, werden die eisernen Gegenstände durch eine seitliche Thüre eingetragen, diese verschlossen und die Kammer wieder während 5—10 Stunden — je nach dem Werthe der zu behandelnden Gegenstände — auf 260° erhitzt unter Einströmen des überhitzten Dampfes. Die Rustless and general Iron Co. in London hat mehrere solcher Apparate in stetem Betriebe. (Chemik.-Ztg.; B.-H.-Z. **39**. 206. Mitte Juni.)

Glyceringelatine zum Einschlusse botanischer Präparate, von Eduard Kaiser. 1 Gewichtsthl. feinster franz. Gelatine wird in 6 Gewichtsthln. Wasser ca 2 Stunden lang geweicht, darauf 7 Gewichtsthle. chemisch-reinen Glycerins zugesetzt und zu je 100 g dieser Mischung 1 g concentrirte Carbolsäure gegeben. Nun wird nach 10—15 Minuten unter fortwährendem Umrühren erwärmt, bis die durch die Carbolsäure gebildeten Flocken wieder gelöst sind, und das Ganze noch warm durch angefeuchtete Glaswolle filtrirt. (Botan. C.-Bl. **17**. 221. Juni.)

Patente: Adolf Rose, Braunschweig. *Darstellung von kaustischem Baryt aus Schwefelbarium.* Umwandlung von Schwerspath in BaS und Erwärmen der nicht sehr concentrirten Lösung des letzteren auf 50—60°, wobei sich $Ba(HO)_2$ und höher geschwefeltes Ba bildete; ersteres krystallisirt aus. (D. P. 9828 v. 7. Juni 1878.) — Mich. Edm. Savigny und Alfr. Ch. Collineau, Paris. *Vegetabilischer Farbstoff, Alnein* genannt, als Ersatz für *Catechu.* Extraction von Erlen- oder Birkenholz mit Kalilauge und Fällung durch Säure. (E. P. v. 9. Juni 1879.) — Schippang und Wehenkel, Berlin. Herstellung von *unjodirtem und jodirtem Collodium* in Tafeln durch Verdunstung und starken Druck. (D. P. 9890 v. 12. Sept. 1879.) — Al. Scott, J. D. Scott und Th. R. Oglivie, Greenock. *Reinigung von Zuckerlösungen:* Entfernung der Salze. (E. Pat. 1809 v. 10. Nov. 1879.) — J. Berger Spence, London. *Verarbeitung metallischer Sulfide.* Kochen der fein gepulverten Erze mit verdünnter oder conc. Schwefelsäure, wobei H_2S bez. SO_2 entwickelt wird. (E. P. 1855 u. 2006 v. 9. u. 20. Mai 1879.) — Derselbe. *Steinharte Masse aus Pyriten.* Eisen- und Kupferpyrite werden fein gepulvert und mit 10—40 p. c. geschmolzenem Schwefel gemischt. (E. P. 2706 v. 3. Juli 1879.) — Spormann, Hamburg. *Behandlung ranziger Butter.* Kneten mit Kalkwasser. (D. P. 9483 v. 2. Oct. 1879.) — Albert Stearns, Brooklyn. *Fabrication von Carbonaten und Dicarbonaten.* Sättigung der zu durchlöcherten Blöcken geformten Basen mit CO_2. (Amer. P. 224240 v. 7. Oct. 1879.)

Inhalt: Anschütz, R., und J. v. Siemienski, Phenanthrenderivate 548. — Armstrong, H. E., Camphydren 548. — Barff, Schutz des Eisens gegen Rost 560. — Barth, M., Verbindung der Thonerde mit Kohlensäure und Ammoniak 545. — Bernheimer, Röstproducte des Kaffees 549. — Bertrand, Arm., Verbind. des Titantetrachlorides mit Phosphorchlorür 547. — Boussingault, Bariumsuperoxyd 545. — Bruère, Umwandl. des Terebentens in Cymol 548. — Brügelmann, G., Alkal. Erden und das Zinkoxyd 545. — Carpentin, Bestim. der freien Fette in Oelen 553. — Diehl, W., Bestim. des Bleies 551. — Dupré, Entdeckung fremder Farbstoffe im Weine 551. — Fischer, F., Untersuchung von Schmierölen 553. — Fleck, H., Bestim. des Fuchsins im Fleische 551. — Fresenius, H., und F. Bergmann, Elektrolyt. Best. des Nickels, Cobalts und Silbers 559. — Friedel, C., und M. Balsohn, Einw. des Bromdiphenylmethans auf Ammoniak 547; Synthese der Diphenylessigs. 547. — Geissler, E., Best. des Sodagehaltes in der Pottasche 550. — Giraud, Darst. des Indolins 548. — Graebe, C., und C. Mensching, Diphensäureanhydrid 548. — Grete, E. A., Extractbest. im Weine 551. — Hartley, W. N., Prüfung der Terpene 548. — Hilbig, C., Best. der Chinaalkaloide 551. — Japp, Fr. R., Einw. zinkorgan. Verbindungen auf Chinone 549. — Jorissen, A., Auffindung des Jods 549. — Kayser, Ed., Glyceringelatine 560. — König, E., Unters. von Erde auf Producte der Leuchtgasfabrication 555. — Lenz, W., Gehaltsbest. d. Glycerins 551. — Mallet, J. W., Atomgew. des Antimons 545. — Marguerite, P., Aluminiumsulfat 545. — Mauri, Fr., Borowolframiate u. -molybdate 547. — Mayer, L., Best. der arsenigen Säure 549. — Moissan, H., Einw. von Chlor auf Chromsesquioxyd 546. — Mott, A., Zuckerarten des Handels 552. — Pharmacognostische Notizen 558. — Prunier, L., und E. Varenne, Producte aus den Petroleumrückständen 548. — Reinsch, H., Antimonh. Braunstein 546. — Rocholl, Abscheid. der Kiesels. 550. — Rocques, X., Einw. des Wassers auf Zink, Kupfer und Blei 546. — Rose, Ad., Darst. v. kaust. Baryt aus Schwefelbarium 560. — Savigny, M. E., nnd A. Ch. Collineau, Veget. Farbstoff 560. — Schippang u. Wehenkel, Unjodirtes u. jodirtes Collodium 560. — Scott, Al., J. D. Scott und Th. R. Oglivie, Reinig. v. Zuckerlös. 560. — Seibt, E., Kalkbest. in Zuckersäften 550. — Smith, W., u. G. Wm Davies, Pyren 549. — Source, L. M. de la, Colloidales Eisenoxyd 546. — Spence, J. B., Verarbeit. metall. Sulfide 560; Steinharte Masse aus Pyriten 560. — Spormann, Behandl. ranz. Butter 560. — Stearns, A., Fabric. von Carbonaten und Dicarbonaten 560. — Veley, V. H., Höhere Oxyde d. Mangans 546. — Vogel, H. W., Verhalt. d. Bromsilbers bei Gegenw. v. Gelatine 547. — Vogel, H., Milchanalyse 551. — Weber, G., Bestimm. der arsenigen Säure 549. — Winkler, Cl., Beseit. des Hüttenrauches 555. — Willm, Th., Platinmetalle 546. — Zincken, C., Fossile sauerstoffh. Kohlenwasserstoffe 559.

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

9240 2,4/ SEP 2, 1880

№ 36. **Chemisches Central-Blatt.** 8. Sept. 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot, Ueber einige *Relationen zwischen der chemischen Masse der Elemente und der Bildungswärme ihrer Verbindungen.* (C. r. **90.** 1511—15. 28. Juni.)

L. Troost, Ueber die *Dichte des Joddampfes.* Die neuen Untersuchungen von V. Meyer und von Crafts und Meier haben den Vf. veranlasst, die Dampfdichte des Jods mit den Apparaten, deren er sich früher mit H. Deville zur Bestimmung der Dampfdichten des Selens und Tellurs bedient hat, von neuem zu bestimmen. Es wurden dazu beiderseits glasirte Porcellanballons von 250—300 ccm Inhalt benutzt, die man zuletzt mit dem Knallgasgebläse zuschmolz. Zur Bestimmung der Temperatur diente das früher (S. 290) beschriebene Luftthermometer. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle verzeichnet:

Tabelle A.

	I.	II.	III.
Inhalt des Ballons	269,4 ccm	255 ccm	252 ccm
Temperatur der Wage	16,5°	16,5°	15,8°
Luftdruck	756,14 mm	755 mm	757 mm
Zunahme des Gewichtes	— 0,056 g	+ 0,008 g	— 0,021 g
Gas, im Ballon geblieben	16,8 ccm	5,1 ccm	8,6 ccm
– Temperatur desselben	19°	27°	18,5°
– Druck dess.	753,4 mm	745 mm	757 mm
Gas, extr. aus dem Reservoir	14 ccm	14,2 ccm	13,5 ccm
– Temperatur dess.	21,4°	27°	16,2°
– Druck dess.	541,4 mm	544,4 mm	534,0 mm
– Vol. des Reservoirs	46,24 ccm	46,24 ccm	46,24 ccm
Gas, extrah. aus dem Compensator	1,38 ccm	1,50 ccm	1,40 ccm
– Temperatur dess.	21,6°	27,7°	16°
– Druck dess.	438 mm	440 mm	434,3 mm
Temperatur berechnet	1235,5°	1241°	1250°
Dichte des J-Dampfes berechnet	5,82	5,71	5,65

Bei der Berechnung der Dichte ist für den Joddampf der Ausdehnungscoëfficient der Luft zu Grunde gelegt und als constant angenommen worden. Da man nicht sicher weiss, ob diese Annahme zulässig ist, wurde noch eine andere Versuchsreihe ausgeführt. In Tabelle B. der folgenden Seite sind die Resultate verzeichnet, die man bei der Siedetemperatur des Schwefels und bei wechselndem Drucke erhielt.

Tabelle B.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Vol. des Ballons . . .	334 ccm	281 ccm	295 ccm	320,3 ccm	310 ccm
Temperatur der Wage . .	9,5°	19,8°	20°	20°	18,8°
Luftdruck	768,5 mm	758,82 mm	755,72 mm	754,60 mm	758 mm
Gewichtszunahme . . .	+ 1,01 g	— 0,238°	— 0,286 g	— 0,3035 g	— 0,325 g
Luft, zurückgebliebene . .	4,0 ccm	0,7 ccm	0,6 ccm	0,63 ccm	0,6 ccm
— Temperatur . . .	9,5°	23°	22,5°	22,8°	24°
— Druck	768,0 mm	676,8 mm	495 mm	735,9 mm	485,5 mm
Druck beim Verschluss . .	768,0 mm	67,2 mm	48,6 mm	48,57 mm	34,52 mm
Dichte berechnet . . .	8,70	8,20	7,75	7,76	7,35

Die in dieser Tabelle verzeichneten Dichten sind unter der Annahme berechnet, dass der Joddampf genau dem Mariotte'schen Gesetze folgt. Man erkennt, dass die Dichte des Joddampfes, berechnet mit $\alpha = 0{,}00367$ und $PV = 1$, bei niedriger Temperatur ebensowohl abnimmt, als bei hoher. Alle Hypothesen, welche man bezüglich einer Dissociation des Jods oder einer isomeren Umwandlung desselben gemacht hat, erscheinen demnach nicht wohl zulässig. Beim gegenwärtigen Stande unseres Wissens berechtigt uns nichts zu der Annahme, dass ein partielles Vacuum genüge, um eine Modification dieser Art zu bewirken. Die einzig nothwendigen Consequenzen dieser Versuche bei hohen Temperaturen und niederen Drucken sind, dass der Ausdehnungscoëfficient des Jods mit der Temperatur und der Compressionscoëfficient mit dem Drucke veränderlich ist. Eine jede Hypothese zur Erklärung der Versuchsresultate muss auf diese doppelte Variation Rücksicht nehmen. (C. r. **91.** 54—56. [5.*] Juli.)

Julius Thomsen, *Thermochemische Untersuchungen über die Theorie der Kohlenstoffverbindungen.* (Ber. Chem. Ges. **13.** 1321—34. 12. Juli. [Juni.] Kopenhagen.)

Berthelot, Ueber die *Verdampfungswärme des Schwefelsäureanhydrids.* Mittels eines im Originale genau beschriebenen Verfahrens fand Vf. dieselbe für S_2O_6 (80 g) = —11,[illegible] eine Zahl, die der Verdampfungswärme des gleichen Volums Wasserdampf H_2O_2 (—12,[illegible]) sehr nahe kommt. (C. r. **90.** 1510—11. 28.* Juni.)

P. Sabatier, *Thermische Untersuchungen über die alkalischen Polysulfide.* Versetzt man ein alkalisches Polysulfid mit Salzsäure, so kann sich eine gewisse Menge Wasserstoffpersulfid bilden. Hierbei wird, wie später gezeigt werden soll, Wärme absorbirt. Um diese Bildung zu vermeiden, wurde die Zersetzung des Sulfides durch eine überschüssige Menge Säure bei Gegenwart eines Ueberschusses von Jod in Jodkalium bewirkt. Das in der Reaction verschwundene Jod entspricht genau der Menge des entwickelten H_2S.

1. *Kaliumpolysulfide.* Von diesen wurde besonders das Tetrasulfid untersucht, welches man nach Schöne krystallinisch erhalten kann. In einer concentrirten Lösung von Monosulfid löste man 3 Aeq. Schwefel und erhielt beim Verdampfen grosse rothe Krystalle von KS_4; 2HO (alte Formeln). Die Lösungswärme für 1 Aeq. in 250 H_2O fand man bei 12° im Mittel = —3,75 cal. Die Krystalle verwittern im Vacuum und hinterlassen KS_4,½HO. Diese in 100 Thle. Wasser gelöst, absorbiren im Mittel —1,12 cal. Erhitzt man das verwitterte Salz in Wasserstoff, so bleibt KS_4, dessen Lösungswärme bei 15,7° für 1 Aeq. = + 0,6 ist. Die verdünnte Lösung des Tetrasulfides wurde mit einem Gemenge von HCl zu Jod behandelt. Hierbei ergab sich für 1 Aeq. KS_4 bei 12,5° im Mittel + 15,85 cal. Diese Resultate führen zu folgenden Schlüssen:

K + S_4 fest = KS_4 gelöst entw.	+ 58,9 cal
K + S_4 fest = KS_4 wasserfrei	+ 58,3 „
KS gelöst + S_3 fest = KS_4 gelöst	+ 2,6 „
KS wasserfrei + S_3 fest = KS_4 wasserfrei . . .	+ 6,2 „
KS_4 wasserfrei + ½HO = KS_4,½HO (Wasser fest)	+ 1,33 „
KS_4 wasserfrei + 2HO = KS_4,2HO	+ 2,88 „
KS_4,½HO + 3/2HO = KS_4,2HO	+ 1,55 „

2. *Natriumpolysulfide.* NaS_4 wurde bereitet durch Glühen eines Gemenges von verwittertem 2NaS,9HO mit überschüssigem Schwefel im H-strome. Die Lösungswärme ergab sich für 1 Aeq. in 600H_2O bei 16,5° = + 4,9 cal. Da es dem Vf. nicht gelang, das von Schöne beschriebene krystallisirte Tetrasulfid hinreichend rein zu erhalten, bereitete er sich Lösungen verschiedener Polysulfide durch Auflösen von Schwefel in einer concentr. Lösung von neutralem Sulfide. Mehr als 3,6 Aeq. S. konnten nicht in Lösung gebracht werden.

So konnte man Lösungen herstellen, die den Sulfiden NaS_2,NaS_3,NaS_4, entsprachen. Als man im Calorimeter verdünnte Lösungen von NaS und NaS_4 mit einander mischte

nte man niemals einen thermischen Effect constatiren. Hieraus muss man schliessen, s in den verdünnten Lösungen die höheren Aequivalente des Schwefels nahezu mit der- en Wärmetönung gelöst werden. Dies wurde auch durch den Versuch direct dar- han. — Die Lösungen der Polysulfüre wurden mit dem Gemenge von HCl und Jod andelt. Man fand im Mittel für

NaS_2 = + 17,95 cal, für NaS_3 = + 17,0 cal, für NaS_4 = + 16,1 cal.

Daraus lässt sich folgern:

Na + S_4 fest = NaS_4 gelöst entw. . . .	+ 54,1	cal
Na + S_3 fest = NaS_3 gelöst „	+ 53,2	„
Na + S_2 fest = NaS_2 gelöst „	+ 52,3	„
Na + S_4 fest = NaS_4 wasserfrei	+ 49,2	„
NaS wasserfrei + S_3 fest = NaS_4 wasserfrei	+ 5,1	„
NaS gelöst + S_3 fest = NaS_4 gelöst .	+ 2,5	„
NaS gelöst + S_2 fest = NaS_3 gelöst .	+ 1,6	„
NaS gelöst + S fest = NaS_2 gelöst .	+ 0,7	„

nach entwickeln die einzelnen Aequivalente S beim Lösen in verdünnter NaS je .8 cal für 1 Aeq.

3. *Ammoniumpolysulfide.* Dieselben wurden nach den Angaben von Fritzsche dar- llt. NH_4S_4, citronengelbe, sehr leicht veränderliche in Wasser lösliche Krystalle. ngswärme von 1 Aeq. in 150 H_2O = —4,1 cal; Wärmetönung bei der Behandlung mit und Jod = + 16,5 cal. — NH_4S_5, lange, durchscheinende orangegelbe Blätter, in ser löslich unter Abscheidung von Schwefel. Wärmetönung mit HCl und Jod = 2,1 cal. — NH_4S_8, dargestellt durch Digestion der Mutterlauge von Pentasulfid mit efel: rothe Krystalle, nach Fritzsche NH_4S_7, nach des Vf's. Analysen aber NH_4S_8, netönung mit HCl und Jod = + 12,0 cal. Aus diesen Resultaten folgt:

N + H_4 + S_4 fest = NH_4S_4 fest . . .	+ 34,53	cal
N + H_4 + S_5 fest = NH_4S_5 fest . . .	+ 34,73	„
N + H_4 + S_8 fest = NH_4S_8 fest . . .	+ 34,83	„
N + H_4 + S_4 fest = NH_4S_4 gelöst . .	+ 30, 4	„

r S_4 geben also die weiteren Aequivalente S eine Wärmetönung fast = Null. Ferner:

NH_3 Gas + HS Gas + S_3 fest = NH_4S_4 fest	+ 20,0	cal
NH_3 Gas + HS Gas + S_4 fest = NH_4S_5 fest	+ 20,2	„
NH_3 Gas + HS Gas + S_7 fest = NH_4S_8 fest	+ 20,3	„

elot giebt für die Bildung des festen Sulfhydrates:

NH_3 Gas + 2HS Gas = NH_4S,HS fest . . + 23,0 cal

Wasserstoffsupersulfid, dargestellt aus Calciumpolysulfid und HCl; seine Zusammen- g variirt zwischen HS_6 und HS_{10}. Die Einwirkung des Jods ist zu langsam, mit chen Sulfiden aber zersetzt es sich rasch. 10—12 g Supersulfid wurden in eine Röhre gebracht, in welcher sich ein kleiner Krystall von NaS,9HO befand. Die zung beginnt sogleich (im Calorimeter); der entwickelte HS wurde in titrirte Jod- geleitet und dadurch bestimmt. Die Wärmetönung bei der Verbindung des Sulfids S ist gegenüber der Gesammtwirkung zu vernachlässigen. Man erhielt für 1 Aeq. 2,65 cal bei 12°. Die Wärmetönung scheint unabhängig von der Zusammensetzung persulfides.

ı demnach

HS Gas + S_n fest = HS_n . . . . —2,65 cal

t:

H + S_n fest = HS_n . . . . —0,35 cal

s Wasserstoffsupersulfid wird also unter Absorption von Wärme gebildet, wie das stoffsuperoxyd: HO Gas + O = HO_2 flüssig: — 5,4 cal. (C. r. **90**. 1557—60 und —54. [28.*] Juni und [5.*] Juli.)

3. Anorganische Chemie.

). **Levallois** und **S. Meunier**, Ueber *krystallisirtes Kalkanhydrid* in einem Kalk- funden. (C. r. **90**. [28.*] Juni.)

F. Nilson, Ueber das *Atomgewicht und einige charakteristische Salze des Ytter-* Aus 9,25 kg Euxenit extrahirte Vf. 2,5 kg rohe Erden. Zugleich verarbeitete eine noch grössere Menge Gadolinit. Beide theilten sich in die Arbeit: C. behan- s wahre Erbin und Thulin, der Vf. das Ytterbin und die von Soret mit X bezeich- de. Nach 40 Reihen partieller Zersetzungen der Nitrate wurden 250 g Erde erhalten,

deren syrupförmige Lösung in Salpetersäure nur eine einzige Absorptionslinie, λ = 6840, zeigte, die dem Thulium zugehört; aber die Mutterlaugen von der 40.—61. Zersetzung zeigten trotzdem noch eine Linie im Grün, dem Erbin zugehörig. Nach 68 Zersetzungen verschwand die erste Linie gänzlich, und die zurückbleibende Erde (20 g aus 6 kg roher Erde) bestand aus reinem Ytterbin, nachdem das Scandin durch das früher angegebene Verfahren abgeschieden war. Die Lösung dieser Erde wurde durch H_2S gereinigt, mit Oxalsäure gefällt und durch Glühen des Oxalates die reine Erde hergestellt. Ihr Nitrat wurde durch Erhitzen partiell zersetzt und dadurch die ganze Erde in 7 Fractionen getheilt. Von jeder Fraction wurde eine gewisse Menge weiss geglüht, mit Schwefelsäure verbunden und das Gewicht des wasserfreien Sulfats genau bestimmt. Folgendes sind die Resultate, aus denen man das Atomgewicht des Ytterbiums für Yb_2O_3 berechnet hat.

Versuch	Gewicht der Erde	Sulfat	Ytterbin p. c.	SO_3 p. c.	Atomgewicht
1	1,0063	1,6186	62,171	37,829	17,321
2	1,0139	1,6314	62,149	37,851	17,303
3	0,8509	1,3690	62,155	37,845	17,308
4	0,7371	1,1861	62,145	37,855	17,300
5	1,0005	1,6099	62,147	37,853	17,301
6	0,8090	1,3022	62,126	37,874	17,284
7	1,0059	1,6189	62,134	37,866	17,291
		Mittel	62,147	37,853	17,301

Die sehr geringen Schwankungen des Atomgewichts, die sich aus der Hygroskopicität der Erde und des Sulfats erklären, zeigen, dass die Erde unzweifelhaft rein war. Die Zahl ist etwas niedriger als die früher erhaltene, was jedenfalls daher rührt, dass man früher die Behandlung mit H_2S unterlassen hatte. Durch das häufige Glühen in der Platinschale wird immer etwas Pt aufgenommen, welches man durch H_2S beseitigt.

Das *Ytterbin*, Yb_2O_3, ist ein weisses unschmelzbares Pulver, Dichte 9,175, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren, selbst verdünnter, beim Sieden, schwer löslich in der Kälte. Die Lösungen haben einen adstringirenden Geschmack, sind völlig farblos und zeigen keine Absorptionslinie. Die Erde und ihre Salze färben die Flammen nicht, aber das Chlorid giebt im elektrischen Funken ein brillantes Spectrum. Vf. beschreibt ferner das Nitrat, das Sulfat Yb_2O_3 $3SO_3$, ein neutrales und ein saures Selenit und ein Oxalat, worauf zu verweisen ist. (C. r. **91**, 56—59. [5.*] Juli.)

Rob. Thalén, Bestimmung der hellen Linien im *Spectrum des Scandiums*. Vf. hat das Spectrum des Scandiumchlorids von verschiedener Darstellung untersucht und zwar sowohl aus Euxenit, dargestellt von Nilson, als auch aus Gadolinit und Keilhanit, dargestellt von Cleve; beide ergaben genau dasselbe Resultat, erwiesen sich also als vollkommen identisch. Die Zahl der Linien beträgt über 100. Vf. giebt die Intensität (zwischen 1 und 6) und die Wellenlänge (zwischen 0,000 630 40 und 0,000 424 85 mm) an. (C. r. **91**, 45—49. [5.*] Juli.)

P. Chastaing, Ueber die *Verbindungen des Urans mit den alkalischen Pyrophosphaten und Metaphosphaten*. Das Uran giebt mit den verschiedenen Phosphorsäuren I. *Gelbe Salze*: 1. mit Orthophosphorsäuren und den Orthophosphaten mehrere schon bekannte Salze; 2. mit pyrophosphorsaurem Natron, PO_5, $2U_2O_3 + 4HO$ (alte Formeln); 3. mit metaphosphorsaurem Natron, PO_5 $2U_2O_3 + xHO$ und $(PO_5)_3$ $(U_2O_3)_4 + 9HO$, oder $10HO$; 4. mit Metaphosphorsäure, $(PO_5)_3$ $(U_2O_3)_4$ und $(PO_5)_2$ U_2O_3. — II. *Grüne Salze*: 1. mit Natriumphosphat, $PO_5U_2O_2HO + 2HO$; 2. mit Natriumpyrophosphat, $PO_5U_2O_2 + 3HO$; 3. mit Natriummetaphosphat, $(PO_5)_2$ $(UO)_3 + 3HO$ und $PO_5UO + 3HO$. (Bull. Par. **34**, 22—2… 20. Juli Par. Soc. Chem.)

Scheurer-Kestner, Ueber die *Löslichkeit des Platins in Schwefelsäure*. Eine Fortsetzung seiner frühern Versuche hat den Vf. zur Feststellung folgender Thatsachen geführt. Absolut reine Schwefelsäure greift das Platin nicht an; enthält sie aber salpetrige Säure, so findet ein Angriff statt, und zwar um so stärker, je concentrirter die Säure ist. Die Kammersäure greift an, selbst wenn sie überschüssige SO_2 enthält, da die salpetrige Säure der Einwirkung der SO_2 widersteht. Schon 1 Zehntausendstel salpetrige Säure genügt hierzu. Die rosa Farbe der Kammersäure, von Selen herrührend, und der Geruch nach SO_2 sind kein Beweis für die Abwesenheit der salpetrigen Säure: eine Säure, in welcher Eisenvitriol kaum eine Färbung giebt: wird durch Diphenylamin noch deutlich blau gefärbt; sie enthält zugleich N_2O_3 und SO_2 und greift Pt an. Beim Concentriren nimmt die N_2O_3 sehr wenig ab, während die SO_2 vollständig ausgetrieben wird. Schwefelsäure von 1,8376 spec. Gewicht, welche 94,84 p. c. Monohydrat enthielt, wurde auf $^1/_4$ ihres Volums concentrirt. Sie zeigte dann 1,8413 und enthielt 98,45 p. c. Vor der Concentration

enthielt sie 93, nach der Concentration noch 89 Millionstel salpetrige Säure. Diese Säure löst das Platin des Concentrationsgefässes trotz des minimalen Gehalts an salpetrigen Säuren (C. r. **91.** 59—62. [5.*] Juli.)

4. Organische Chemie.

D. Looff, Ueber die *Photopolymerisation des Vinylbromürs.* Vf. untersuchte den Einfluss verschiedener Lösungsmittel, dann des Jods, Wassers und der Kohlensäure auf die Photopolymerisation des Vinylbromürs. Die Cl- und Br-Derivate von Kohlenwasserstoffen, in denen sich C_2H_3Br löst, hindern die Polymerisation im Sonnenlichte nicht. Jodmethyl und -äthyl hindern dagegen infolge ihrer eigenen Zersetzung mit Jodausscheidung die Lichtwirkung und das darin aufgelöste C_2H_3Br bleibt durch unbestimmte Zeit von der Insolation unbeeinflusst. Ein geringer Jodzusatz färbt trockenes und alkoholfreies Vinylbromür rosaviolet und hält die Polymerisation für so lange auf, bis die Färbung durch Lichteinfluss verschwunden ist; dann aber trübt sich die Flüssigkeit infolge der Ausscheidung des polymeren Productes. Wird ein kleiner Ueberschuss an J genommen, so gelingt es, eine Concentration zu erreichen, bei welcher die Flüssigkeit ihre Farbe durch Insolation nicht ändert und durch die ganze Masse klar bleibt. Die Dämpfe des Vinylbromürs aber, die sich in der Röhre über dem Flüssigkeitsspiegel befinden, setzen sich allmälig an den Wänden durch Polymerisation fest an. Anilin, das bei 100° das Polymerisationsproduct zersetzt, auf flüssiges C_2H_3Br jedoch bei derselben Temperatur nicht einwirkt, hält ähnlich wie die Jodüre, die Lichtwirkung auf, ändert sich dabei jedoch augenscheinlich selbst, indem es sich rothbraun färbt. Anwesenheit flüssiger schwefliger Säure beschleunigt die polymerisirende Lichtwirkung sehr. Wasser, Luft und Kohlensäure scheinen keine Wirkung auf den Verlauf der Polymerisation zu üben. Die Polymerisation des Vinylbromürs fasst Vf. schliesslich als eine wahre *Photosynthese* auf. (Z. rusk. chim. obsč. **12.** 260—261. Mai 1880.)

D. Looff, *Einwirkung von Zinkäthyl auf Isobutylenbromür.* Vf. erhielt dabei Bromamyl vom Siedep. 110—115° und hofft auf Grund von Vorversuchen, dass es ihm gelingen werde, von diesem Bromäthyl ausgehend, zu einem neuen primären Amylalkohol, $C(CH_3)_3CH_2OH$, zu gelangen. (Z. rusk. chim. obsč. **12.** 261. Mai 1880.)

D. Konovaloff, Ueber die *Einwirkung von Salpetersäure auf Isotributylen.* Bei der Behandlung von Isotributylen mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. wird eine Substanz erhalten, die bei der Reduction ein Amin liefert. Der Platingehalt des aus letzterem dargestellten Chloroplatinates entspricht dem Amin $C_{12}H_{23}(NH_2$. (Z. rusk. chim. obsč. **12.** 259. Mai 1880.)

G. Bouchardat, Ueber die *Umwandlung von Amylen und Valerylen in Cymol und Benzolkohlenwasserstoffe.* Nachdem Vf. früher (**79.** 610 und **80.** 113) gezeigt, dass das Valerylen aus Amylalkohol und Isopren aus Kautschuk durch Wärme leicht in Divalerylen, $C_{20}H_{16}$, umgewandelt werden können, ist es ihm jetzt gelungen, letzteres in *Cymol* und *Cymolsulfosäure*, überzuführen; es sind also, ausgehend vom Amylalkohol, Stoffe erhalten worden, welche man als unmittelbare Derivate des Benzols ansieht. (C. r. **90.** 1560—63. [28.*] Juni.)

Chrapovicky, Ueber einen *neuen krystall. Kohlenwasserstoff.* Vf. erhielt einen solchen bei der Einwirkung von metallischem Na auf die ätherische Lösung des tertiären Butyljodides. Der Kohlenwasserstoff schmilzt bei 96—97°, siedet bei 105—6° und scheint eins der Isomeren vom Octan zu sein, nämlich *Hexamethyläthan*, $C_2(CH_3)_6$. (Z. rusk. chim. obsč. **12.** 260. Mai 1880.)

Eug. Demarçay, Ueber *Tetrinsäure, Oxytetrinsäure* und deren Homologen. *Oxypentinsäure*, $3C_5H_6O_3,H_2O$. Diese gleicht im Aussehen der vorigen vollständig, sie schmilzt bei 193° und siedet nicht ohne Zersetzung, ist löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Chloroform und in kaltem Wasser weit weniger löslich als die Oxytetrinsäure. Die Salze entsprechen der Formel $3C_5H_5O_3M,M_2O$ (wo M $^1/_2$ Ba, $^1/_2$ Cu, Ag, Na), z. B. $3C_5H_5baO_3,BaO$. Mit P_2Cl_5 giebt sie ein Chlorid $C_5H_5Cl_3O$, mit Alkohol einen Aether $C_5H_5O(OC_2H_5)_3$ von aromatischem Geruche, und mit Ammoniak ein Amid $C_{15}H_{15}O_5(NH_2)_5$, welches leicht in perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirt und bei 203—204° schmilzt. Durch abwechselnde Einwirkung von kaltem Alkohol und NH_3 auf Oxypentinsäure erhält man einen Amidäther, $C_5H_5O(OC_2H_5)(NH_2)$, welcher aus siedendem Wasser in glänzenden, mehrere Centimeter langen Nadeln krystallisirt, schmelzbar bei 77° und zersetzbar durch siedendes Wasser in den Aether $C_5H_5O(OC_2H_5)_2OH$. Mit nascirendem Wasserstoffe fixirt die Oxypentinsäure 3 Mol. Wasserstoff und giebt *Hydroxypentinsäure*, $C_5H_4O_3$, welche bei 94—95° schmilzt, ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether.

Oxyhexinsäure, $3C_6H_8O_3,H_2O$, wurde analog der vorigen aus dem Acetylpropylessigäther gewonnen; giebt mit PCl_5 ein Chlorid, mit H_3N ein Amid $C_{18}H_{21}O_5(NH_2)_5$, schmelz-

bar bei 214—15°, ferner einen Amidäther, $C_6H_7O(OC_2H_5)_2NH_2$, und mit nascirendem H *Hydroxyhexinsäure*, $C_6H_{10}O_3$.

Isoxyhexinsäure, $3C_6H_8O_3,H_2O$, schmelzbar bei 186—87°. deren Amid, $C_{18}H_{21}O_5(NH_2)$ schmelzbar bei 240°, Amidäther, $C_6H_7O(OC_2H_5)_2NH_2$, schmilzt bei 94—95°; *Isohydroxyhexinsäure*, $C_6H_{10}O_3$.

Oxyheptinsäure, $3C_7H_{10}O_3,H_2O$, deren Amid $C_{21}H_{27}O_5(NH_2)_5$, Amidäther, $C_7H_9O(OC_2H_5)_2NH_2$, *Hydroxyheptinsäure*, $C_7H_{12}O_3$.

Constitution der Tetrin- und Oxytetringruppe. Die Einwirkung von PCl_5, wodurch das Radical $C_4H_4O_2$ in das Chlorid $C_4H_4Cl_2O$ umgewandelt wird, zeigt, dass sein Sauerstoff ganz mit Kohlenstoff verbunden und nicht als Hydroxyl vorhanden ist. Im letzteren Falle müsste C_4H_3ClO entstehen. Durch Kali wird $C_4H_4O_2$ unter Fixation von Wasser in Ameisen- und Propionsäure gespalten; hieraus folgt, dass der Sauerstoff nur an zwei C-Atome gebunden sein kann, weil nur 2 C-Atome oxydirt werden; anderenfalls müsste man eine Umlagerung annehmen, welche bei der niedrigen Reactionstemperatur unwahrscheinlich ist. Aus demselben Grunde muss man die drei C-Atome enthaltende Propiongruppe im Moleküle fertig gebildet annehmen, also: $C_4H_4O_2 = (CO)''(CO—C—C)^{IV}H_4$. Es bleibt somit nur noch die Bindungsweise der 4 H-Atome zu erklären. Es ist nun sofort klar, dass das Radical $C_4H_4O_2$ die Gruppe COH nicht enthalten kann, da sich die Tetrinsäure in ihren Eigenschaften zu sehr von den Aldehyden entfernt. H_4 muss demnach ganz mit den beiden nicht oxydirten O verbunden sein: C_2H_4. Für C_2H_4 aber giebt es nur zwei Verbindungsformen: $—CH_2—CH—$ oder $CH_3—CH=$, welchen die Formeln I bez. II. entsprechen:

```
    I.              II.               III.                    IV.
 CO — CO         CO—CO          COBr—CH—CH3          COBr—CO—CHBr—CH3
 |     |           \  /                |
 CH2—CH2          CH—CH3              COBr
```

Aus der Formel II. würde man durch Br entweder III. oder IV. erhalten. Dies sind Bromide von Säureradicalen, welche durch Wasser lebhaft in die entsprechenden Säuren umgewandelt werden müssten. Der Versuch zeigt aber, dass das Bromadditionsproduct der Tetrinsäure durch Wasser, wenn überhaupt, nur sehr langsam angegriffen wird. Die Formel II. ist demnach nicht statthaft und deshalb bleibt nur I. übrig: dies ist das Radical der Bernsteinsäure, *Succinyl.* Dadurch lassen sich in der That alle Reactionen der Tetrinsäure gut erklären, welche demnach als ein Hydrat des Succinyls, analog den Polychromaten und Polywolframiaten erscheint. Das Chlorid erhält die Formel V. Die Radicale der homologen Pentin- und Hexinsäuren sind *Methylsuccinyl* IV. und *Aethylsuccinyl* VII. das der Isohexinsäure *Dimethylsuccinyl*, und das der Heptinsäure *Isopropylsuccinyl*. Die Radicale der homologen Oxysäuren sind *Oxysuccinyl-Methyloxysuccinyl* etc., identisch mit Malyl, Oxypyrotartryl etc. Insbesondere das Radical der Oxytetrinsäure wird durch die Formel VIII. ausgedrückt:

```
     V.               VI.               VII.              VIII.
 CH2—CH2         CH2- CH.CH3       CH2—CH.C2H5        CO — CO
 |     |          |     |           |     |            |    |
 CO — CCl2        CO — CO           CO — CO            CH2—C
```

Das Chlorid der Oxytetrinsäure ist IX. oder X. und giebt durch Einwirkung von Alkohol und H_3N den Amidäther XI. oder XII.:

```
   IX.              X.                 XI.                    XII.
 CHCl—CO         CH2—— CO          CHNH2—CO              CH2———CO
 |     |          |      |          |      |              |      |
 CH2 — CCl2      CHCl — CCl2       CH2    C(OC2H5)2      CHNH2 — C(OC2H5)2
```

Was das Amid betrifft, so schliesst es sich der Oxytetrinsäure durch die Formel

$$[C_4H_3(NH_2)O]''<^{O}_{NH_2}>[C_4H_3(NH_2)O]<^{O}_{NH_2}>[C_4H_3(NH_2)O]$$

an. Endlich entspricht die Hydroxytetrinsäure unzweifelhaft der Formel XIII., und schliesslich erscheint die Tetrin-Oxytetringruppe als ein Derivat des noch unbekannten normalen Butylens XIV.

```
        XIII.                  XIV.
 CH(OH)—CO              CH2—CH2
 |       |               |    |
 CH2    CH(OH)           CH2—CH2
```

Es ist zu bemerken, dass diese Derivate sich gegenüber von Br und Cl wie Derivate des Aethylens mit doppelter Bindung verhalten. (Bull. Par. [N. S.] **34**. 31—37. 20. Juli. Paris, Soc. Chim.)

G. Lagermark, Ueber die *Tetrolsäure*. Ausführlicher Bericht über die bereits früher (**79**. 420) mitgetheilte Arbeit. Neu ist die sich hieran anknüpfende Mittheilung von der Darstellung des Tetrolsäurechloranhydrides, einer bei ca. 120° siedenden, beim Erhitzen sehr unbeständigen Verbindung. Versuche, den Aether der Tetrolsäure darzustellen, schlugen fehl; statt dessen wurde in einem Falle der Monochlorcrotonsäureäther erhalten:

$$C_4H_3O.OH + C_2H_5OH + HCl = C_4H_4ClO.OC_2H_5 + H_2O$$

in einem zweiten Falle verlief die Reaction entgegen der Erwartung nach der Gleichung:

$$C_4H_3O.Cl + C_2H_5Na = C_4H_3O.ONa + C_2H_5Cl.$$

(Z. rusk. chim. obsč. **12**. 287—298. Mai. [26. April.] Charkow.)

E. Grimaux und **P. Adam**, Ueber *Dichlormilchsäure*. Diese entsteht durch Einwirkung von HCy und HCl auf Dichloraldehyd $CHCl_2$—CHO. Letzterer wird nach Paterno durch Erhitzen von Dichloracetal mit Schwefelsäure auf 130° dargestellt. (1 Vol. des ersteren mit 2 Vol. käufl. H_2SO_4 verdünnt mit dem gleichen Vol. Wasser); man kann die Erhitzung bis 140°—145° treiben. Man läst die HCy mit dem Aldehyd 15 Stunden stehen und erhitzt dann 8 Stunden lang im Wasserbade allmälig bis zum Sieden. Hierauf setzt man 2 Vol. HCl-Säure zu und erhitzt noch 24 Stunden. Dann destillirt man im Vacuum, erschöpft den Rückstand mit alkoholfreiem Aether, verjagt letzteren durch Destillation und lässt den syrupförmigen Rückstand im Vacuum stehen. Nach einigen Tagen scheiden sich zerfliessliche Krystalle ab, die man rasch abpresst, in Wasser löst und zwei bis drei Mal umkrystallisirt, wobei man Sorge trägt die Mutterlauge jedesmal zu trennen. Man erhält so die *Dichlormilchsäure* in durchsichtigen Tafeln, schmelzbar bei 76,5°—77°, sehr löslich in Wasser, Alkohol und Aether von der Formel $C_3H_4Cl_2O_3$. Der Aether derselben $C_3H_3Cl_2O_3,C_2H_5$ siedet bei 219°—222°. Bei 150° giebt die Säure nur sehr wenig Chlor ab, alles dagegen mit Alkalien (Baryt), wobei höchst wahrscheinlich Tartronsäure und Glycerinsäure:

$$2[CHCl_2.CHOH.CO_2H] + 3H_2O = CO_2H.CHOH.CO_2H + CH_2OH.CHOH.CO_2H + 4HCl$$

entsteht. (Bull. Par. [N. S.] **34**. 29—31. 20. Juli. Paris. Soc. Chim.)

P. Melikoff, Ueber *Amidomilchsäure*. Diese bildet sich, wie Vf. zeigt durch Einwirkung von Ammoniak auf Glycidsäure und ist identisch mit der aus α-Chlormilchsäure erhaltenen. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1265—66. 12. Juli. [21. Juni.] Odessa.)

K. Birnbaum und **Jul. Gaier**, Ueber die *Einwirkung von Jod auf die Silbersalze einiger zweibasischer Säuren der Fettreihe*. Versuche mit den Silbersalzen der Oxal-, Malon-, Bernstein-, Aepfel-, Fumar-, Maleïn- und Weinsäure ergaben folgendes: 1. Silber und Jod vereinigen sich zu Jodsilber; 2. der Säurerest zerfällt in Anhydrid und Sauerstoff; 3. der frei werdende O wirkt auf das Anhydrid ein, verbrennt dasselbe bei Oxalsäure ganz zu CO_2, bei den anderen Säuren aber nur theilweise zu CO_2, CO und Wasser. Das Wasser verbindet sich häufig mit dem Anhydridrest und liefert dann das Hydrat der Säure oder Anhydrosäure. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1270—72. 12. Juli. [Juni.] Karlsruhe.)

A. Villiers, *Darstellung des Aethylchlorides*. Diese durch Erhitzen von Alkohol mit Kochsalz und Schwefelsäure dargestellte Verbindung enthält stets mehr oder weniger Aethyläther. Reiner ist der durch Destillation von HCl mit Alkohol bereitete Aether; aber die Ausbeute ist gering. Am besten ist es, HCl in siedenden Alkohol zu leiten, welcher in einem mit Rückflusskühler versehenen Ballon befindlich ist. Man wäscht mit Wasser und trocknet mit Chlorcalcium und Kali. (Bull. Par. [N. S.] **34**. 27—28. 20. Juli. Paris Soc. Chim.)

Armand Bertrand und **Finot**, Ueber die *Bildung der Bromderivate des Aethylbromids bei der Darstellung des letzteren*. Leitet man Bromdämpfe in Alkohol mit rothem Phosphor, so tritt nicht selten eine heftige Reaction ein, die von einer grossen Wärme- und HBr-Entwickelung begleitet ist. In einem solchen Falle wurden im Reactionsproducte gefunden: $C_2H_4Br.Br$ (Siedep. 110°), $C_2H_3Br.Br_2$ (Siedep. 180°) und $C_2H_2Br_2.Br_2$ (Siedep. 195—200°). Letztere Verbindung wurde schon von Lennox und von Reboul durch directe Einwirkung von Brom auf Dibromäthylen $C_2H_2Br_2$ erhalten. Die Entstehung dieser verschiedenen Verbindungen bei der Darstellung des Aethylbromids ist eine Folge der Einwirkung des Broms auf letzteres:

$$C_2H_5Br + 2Br = HBr + C_2H_4Br.Br$$
$$C_2H_5Br + 4Br = 2HBr + C_2H_3Br.Br_2$$
$$C_2H_5Br + 3Br = 3HBr + C_2H_2Br_2.Br_2$$

Soll das Aethylbromid als Anästheticum dienen, so kann die Beimengung dieser Bromsubstitutionsproducte nachtheilig sein. Um sich von ihrer Gegenwart zu überzeugen, lässt man eine geringe Menge des Aethers auf der Hand verdunsten. War das Product rein,

so darf nach dem Eintrocknen nicht der geringste Geruch übrig bleiben; andernfalls beobachtet man einen stechenden, die Augen reizenden Geruch. (Bull. Par. [N. S.] **34.** 28—29. 20. Juli. Paris, Soc. Chim.)

A. W. Hofmann, Umwandlungen des *Schwefelcyanmethyls in höherer Temperatur.* Dasselbe wird leicht durch Destillation äquivalenter Mengen von Rhodankalium und methylschwefelsaurem Kalium gewonnen. Es ist eine farblose Flüssigkeit; wird aber, auf 180° bis 185° erhitzt zum grossen Theile in eine Krystallmasse umgewandelt. Die davon abgegossene Flüssigkeit zeigt durch ihren characteristischen heftigen Geruch und die thränenreizende Wirkung ihres Dampfes, dass sich ein Theil des Methylsulphocyanats in Methylsenföl umgewandelt hat:

$$H_3C—S—C{\equiv}N = H_3C—N{=}C{=}S$$

Letzteres giebt mit Ammoniak Methylsulfoharnstoff. — Die eben erwähnten Krystalle haben, gereinigt, die Zusammensetzung des Schwefelcyanmethyls sind aber jedenfalls eine polymere Verbindung, vielleicht $3C_2H_3NS = C_6H_9N_3S_3$. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1349—52. 12. Juli. [28. Juni.] Berlin.)

W. Heintz, Notiz über *eine Schwefel enthaltende Acetonbasis.* Bei der Darstellung des Triacetondiamins unter Mitwirkung von Schwefelkohlenstoff war das Gemisch oxalsaurer Salze mit Alkohol ausgekocht worden, um das Diacetonaminsalz zu entfernen. Die alkoholische, von dem in der Kälte ausgeschiedenen sauren oxalsauren Diacetonamin getrennte Mutterlauge, welche auch überschüssige Oxalsäure enthielt, bot eine eigenthümliche Erscheinung dar, als sie durch Abdestilliren des Alkohols concentrirt wurde. Beim Erkalten schied sich nämlich nur noch sehr wenig von dem sauren oxalsauren Diacetonamin aus. Wurde aber die davon getrennte Flüssigkeit stärker abgekühlt, so gestand sie zu einer halbfesten Masse, die aus kleinen farblosen, in der alkoholischen Mutterlauge vertheilten Krystallen bestand. Durch Absaugen und nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, schliesslich aus Wasser, war dieser Körper leicht zu reinigen. Allerdings ging bei dem Umkrystallisiren aus Wasser sehr viel davon verloren. Er reagirt nämlich vollkommen neutral, seine Lösung in Wasser aber erhält eine um so saurere Reaction, je länger das Wasser darauf einwirkt, und je höher die Temperatur. Im reinsten Zustand, so lange diese Substanz noch nicht sauer reagiert, enthält sie keine Oxalsäure. Die neutral reagirende Lösung giebt mit essigsaurem Kalk keinen Niederschlag. Wird ihre Lösung aber mit einer Säure oder einem Alkali gekocht, so entsteht in der essigsauren Lösung mittelst dieses Reagens eine bedeutende Fällung. Schwefel fand sich in der Verbindung in reichlicher Menge.

Hiernach musste man vermuthen, dass ein ätheroxalsaures Salz und zwar einer schwefelhaltigen Basis vorlag. Die Analysen dieser Verbindung, welche bei 100° C. nicht wesentlich an Gewicht verlor, ergaben die Formel $C_7H_{14}N_2SO_4$. Aus einer Verbindung von dieser Zusammensetzung mussten unter der Voraussetzung, dass darin auf ein Molecül der drei Atome Kohlenstoff enthaltenden Base ein Molecül Aetheroxalsäure, also auch Oxalsäure enthalten sei, entstehen 40,54 p. c. Oxalsäurehydrat. Gefunden sind im Mittel 40,29 p. c. Damit wollte aber eine nach der Carius'schen Methode angestellte Schwefelbestimmung durchaus nicht harmoniren. Vf. fand nämlich bei einem Versuch 8,77, bei einem zweiten 9,76 p. c. Schwefel, während obige Formel 14,41 p. c. erfordert.

Die Vermuthung, dass durch die angewendete Methode, obgleich bedeutender Ueberschuss an Salpetersäure und mehrstündige Einwirkung einer Temperatur von 200° C. in Anwendung gekommen waren, die vollständige Oxydation des Schwefelgehalts der analysirten Substanz nicht erzielt worden sei, bestätigte sich, als Vf. die von ihm beschriebene Methode der Schwefelbestimmung in Anwendung brachte. Er erhielt im Mittel 15,96 p. c. also eine erheblich grössere Menge, als obiger Formel entspricht. Eben so fand er regelmässig einen zu grossen Stickstoffgehalt. Hiernach scheint die Zusammensetzung der analysirten Verbindung durch die Formel $C_8H_{22}N_2SO_3$ ausgedrückt werden zu müssen. Damit lässt sich aber freilich das Resultat der Oxalsäurebestimmungen nicht in Einklang bringen.

Vf. hat nun weiter versucht, die in der Verbindung enthaltene Basis abzuscheiden. Allein die freie Basis schien sehr leicht zersetzt zu werden. Er stellte daher die Platinverbindung dar, fand aber bald, dass auch diese sich nicht umkrystallisiren lässt. Das krystallinisch gefällte Platinsalz lieferte nach erneuter Lösung beim Verdunsten nur amorphe Massen. Deshalb verfuhr er in folgender Weise. Alle die Mutterlaugen, welche beim Umkrystallisiren des schon fast reinen Oxalsäurederivats gewonnen worden waren, und die dabei eine schwach saure Reaction angenommen hatten, wurden vereinigt, und nachdem von der unzersetzten Verbindung möglichst viel herauskrystallisirt war, die Mutterlauge mit Kalkhydrat genau gesättigt und mit so viel Chlorcalcium versetzt, dass eben alle Oxalsäure abgeschieden war. Darauf wurde die Lösung verdunstet, der Rückstand mit Aetheralkohol extrahirt, wobei noch etwas jener Aetheroxalsäureverbindung ungelöst blieb. Die wässrige Lösung der beim Verdunsten des Aetheralkohols zurückgebliebenen Substanz wurde nun partiell mit Platinchlorid gefällt. Die dritte Fällung, welche ganz gleichartig schien und aus kleinen gelben mikroskopischen Krystallen bestand, diente zu den Ana

lysen, aus denen sich die Formel $(C_3H_8N_2S, HCl)_2PtCl_4$ berechnete und für die freie Basis die Formel $C_3H_8N_2S$. (Lieb. Ann. **203**. 236—40. 10. Juni [30. März.] Halle.)

A. T. Neale, Ueber zwei *Azosulfotoluolsäuren* (Lieb. Ann. **203**. 73—83. 10. Juni [9. März.] Greifswald.)

Ch. Girard und **J. A. Pabst**, Ueber die *Einwirkung einiger Chloride auf Anilin*. Chemisch reines Anilin wurde mit dem vierfachen Volum $SiCl_4$, resp. CCl_4 und $SnCl_4$ eingeschlossen und 12 Stunden lang auf 225—230° erwärmt. Die entstandenen Farbstoffe wurden aus den Producten in üblicher Weise abgeschieden. Mit CCl_4 war auf diesem Wege *Triphenylguanidin*, *Rosanilin* und ausserdem Bismarkbraun entstanden, welches sich bekanntlich bei der Einwirkung von Anilinchlorhydrat auf Rosanilin bildet. Mit $SnCl_4$ erhielt man wenig *Violanilin* und *Mauvanilin* und viel *Rosanilin* oder *Pararosanilin*; mit $SiCl_4$ endlich: *Violanilin* und hauptsächlich *Triphenylen-Diaminblau*. Letzteres derivirt von dem Violanilin durch Verlust von 1 Mol. Ammoniak:

$$C_{18}H_{15}N_3 = NH_3 + C_{18}H_{12}N_2.$$

Seine Constitution ist noch nicht bekannt, ebensowenig wie die des Violanilins. Beide stammen vom Amidoazobenzol ab; dann das Chlorhydrat desselben giebt beim Erhitzen mit Anilin Violanilin:

$$C_6H_5N{=}N.C_6H_4NH_2,HCl + C_6H_5NH_2 = NH_4Cl + C_{18}H_{15}N_3.$$

Das Violanilin entsteht ferner bei der Oxydation des Anilins durch Arsensäure, ein Perchlorid ($SbCl_5$) oder Quecksilbernitrat:

$$3\,C_6H_5NH_2 = 3\,H_2 + C_{18}H_{15}N_3.$$

Die Chloride des Sn, Si und Sb wirken demnach einfach wie Oxydationsmittel. Das Violanilin enthält, da es von einem Azokörper abstammt, wahrscheinlich eine Azogruppe oder wenigstens deren Rückstand, und ist wahrscheinlich I und das Triphenylendiamin II:

$$\text{I: } C_6H_4{<}{}^{NH-C_6H_4}_{NH-C_6H_4}{>}NH \qquad \text{II: } C_6H_4{<}{}^{N-C_6H_4}_{N-C_6H_4}$$

Das Violanilin kann nicht derselben Reihe angehören, wie das Rosanilin, und zwar aus mehreren Gründen: 1. weil es nur 18 Atome C oder drei Phenylgruppen enthält; 2. weil es nur drei durch Radicale substituirbare H enthält, und 3. sind seine Salze noch nicht krystallisirt erhalten worden; die zweifach und dreifach sauren Salze sind noch unbekannt. Uebrigens bildet sich das Rosanilin, welches sehr leicht aus toluidinhaltigem Anilin durch Einwirkung von Arsensäure entsteht, nicht aus Azokörpern.

Die Vff. bemerken, dass der von Witt als Phenylamidoazobenzol beschriebene Körper $C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.NHC_6H_5$ isomer mit dem Violanilin ist und in letzteres übergehen muss, wenn man ihn mit trockner Salzsäure erhitzt.

Nach H. Schiff entsteht durch Einwirkung von Zinnchlorid auf Anilin ein krystallisirter Körper, welchen Vf. als das Chlorhydrat des Stannanilins betrachtet; dieser Körper ist es, welcher durch Zersetzung Farbstoffe giebt.

Was die Wirkungsweise der Chloride des Si und Sn anbetrifft, so ist es wahrscheinlich, dass sie Chlor abgeben, das als Oxydationsmittel wirkt und in $SnCl_2$, resp. Si_2Cl_4 oder Si_2Cl_6 übergehen, welche sich mit den Chlorhydraten der gebildeten Farbstoffe verbinden. Diese letzteren werden dann im Verlaufe der Reaction wieder zerstört. Der Schwefelkohlenstoff, dessen Wirkungsweise schon von A. W. Hofmann studirt ist, giebt Triphenylguanidin und Rosanilin:

$$C\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{cases} \qquad C\begin{cases}NH.C_6H_5\\N.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{cases} \qquad C\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\Cl\end{cases}$$

Das $SiCl_4$ und $SnCl_4$ entziehen dem Anilin also einfach Wasserstoff, während das CCl_4 sich mit ihm verbindet: der C substituirt sich entweder in den Amidogruppen unter Bildung von Triphenylguanidin oder Carbotriphenyltriamin, oder er tritt in die Phenylgruppen ein und bildet Pararosanilin.

Während sich hiernach die Bildung des Violanilins durch die Chloride des Zinns und Siliciums, und die des Rosanilins durch Chlorkohlenstoff erklärt, ist dies für die Bildung des Rosanilins durch Zinnchlorid nicht der Fall. In der That müsste man für die Bildung eines Körpers mit C_{19} aus C_6 annehmen, entweder dass das Anilin theilweise zersetzt wird und den centralen Kohlenstoff liefert (dann aber müsste man die Rückstände dieser Zersetzung finden, und dies ist nicht geschehen), oder dass das Anilin sich genau in 6C oder $3C_2$ zersetzt, welche dazu dienten, die Bindung zu bewirken, was nicht wahrscheinlich ist. Man könnte endlich annehmen, dass sich zuerst ein Rosanilin mit centralem Sn-Atom bildet, analog dem Rosanilin:

$$Cl-Sn\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{cases}$$

In der That ist es unmöglich, dass Rosanilin von dem Zinne zu trennen; zum mindesten ist es den Vff. noch nicht gelungen, sei es dass zwischen beiden eine zu innige Verbindung herrscht, sei es dass der entstandene Lack dieselben Löslichkeitsverhältnisse besitzt, wie das Rosanilin: das Roth enthält immer etwas Zinn. (Bull Par. [N. S.] **34.** 37—41. 20. Juli. Paris. Soc. Chim.)

H. Schmidt und **G. Schultz**, Ueber *Diphenylbenzole* (Lieb. Ann. **203**, 118—37. 10. Juni [9. März.] Strassburg.)

F. Flawitzky, Ueber das *Citronenöl*. Das käufliche Citronenöl mit $[\alpha]_D = +60$ enthält ausser dem rechtsdrehenden noch ein linksdrehendes Terpen, im Betrage von nicht weniger als 10 p. c. Letzteres Terpen entspricht seinen Eigenschaften nach ganz und gar dem Terpen des französischen Terpentinöls: Siedep. 156°, sp. Gew. 0,8570 bei 20°. $[\alpha]_D = -29{,}8^0$, sein Monochlorhydrat $[\alpha]_D = -25{,}9^0$. Die Anwesenheit dieses Terpens rührt aller Wahrscheinlichkeit nach von einer Verfälschung des Citronenöls mit franz. Terpentinöl her. Den Hauptbestandtheil des Citronenöls bildet das rechtsdrehende Terpen vom Siedep. 177°, sp. Gew. 0,8443 bei 20° und $[\alpha]_D = +92{,}3^0$. (Z. rusk. chim. obsč. **12.** 282. Mai 1880.)

A. Hantzsch, Ueber die *Umwandlung* des *α-Naphtylamins* in *α-Naphtylmethyläther*. Letzteres entsteht nahezu quantitativ durch Erhitzen von 3 Th. Naphtylamin, 3 Th. Methylalkohol und 4 Th. Chlorzink auf 280°—200°. (Ber. Chem.-Ges. **13**, 1347—48. 12. Juli [28. Juni] Berlin.)

Gustav Schultz, Ueber die *Constitution des Phenanthrens*. 2. Abh. (Lieb. Ann. **203**, 95—118. 10. Juni [15. März] Strassburg.)

A. Ladenburg, Die *Tropeïne*; Oxybenzoyltropeïn $C_{15}H_{19}NO_3$ (Chlorhydrat, Sulfat, Platindoppelchlorid, Pikrat), p-Oxybenzoyltropeïn, (Nitrat, Pt-Salz, Pikrat), o-Oxybenzoyltropeïn (Chlorhydrat, Golddoppelsalz), Benzoyltropeïn $C_{15}H_{19}NO_2$ (Pikrat, Pt-Salz), Phtalyltropeïn $C_{24}H_{32}N_2O_4$, Atropyltropeïn oder Anhydro-Atropin $C_{17}H_{21}NO_2$, Cinnamyltropeïn $C_{17}H_{21}NO_2$, Oxytoluyltropeïn oder Homatropin $C_{16}H_{21}NO_3$. (Bromhydrat, Chlorhydrat, Sulfat). (Ber. Chem. Ges. **13**, 1081—88. 14. Juni. Kiel.)

A. Ladenburg, Ueber *Homatropin*. Dasselbe wurde in Krystallform erhalten: Schmelzp. 95,5°. (Ber. Chem. Ges. **13**, 1340. 12 [3.] Juli. Kiel.)

C. R. A. Wright und **E. H. Rennie**, Ueber die *Einwirkung von Benzoylchlorid auf Morphin* in geschlossenen Röhren bei 100°—110°. Hierbei entsteht *Dibenzoyl-Morphin* $(C_{17}H_{17}NO)(OC_7H_5O_2)$, nicht wie Polstorff angiebt, ein Tribenzoylproduct. (Chem. N. **41**, 291. 25 [17*] Juni. London, Chem. Soc.)

A. Cahours und **A. Étard**, Ueber ein *Bromderivat des Nicotins*. C. Huber hat (Ann. 131,257) ein Bromderivat des Nicotins beschrieben, dem er die Formel $C_{20}H_{13}N_2Br_5 = C_{20}H_{12}N_2Br_2,HBr,Br_2$ (alte Formeln) ertheilt, wonach dasselbe als das Bromhydrat des Dibromnicotins zu betrachten ist. Es wurde durch Einwirkung von Brom auf eine ätherische Nicotinlösung gewonnen. Die Vff. haben gemeint, dass der HBr bei dieser Reaction nicht von dem Ersatz des Wasserstoffs im Nicotin durch Brom sondern von der Einwirkung des Aethers auf diesen Körper herrühren könne. Sie haben deshalb eine wässrige Nicotinlösung angewandt, um Brom durch Addition mit den Pyridinkernen, die nach ihren frühern Untersuchungen im Nicotin vorhanden sind, zu verbinden. Sie lösten 1 Th. Nicotin in 50 Th. Wasser, fügten 4 At-Brom (auf 1 Mol Nic.) hinzu und erhielten einen gelben, flockigen, harzigen Niederschlag. Hierauf wurde durch Wasserdampf auf 65°—70° erhitzt und filtrirt, worauf sich aus dem Filtrat beim Abkühlen eine reichliche Menge Krystalle abschieden. Der nicht gelöste Antheil, ebenso behandelt, lieferte eine neue Menge der gleichen Krystalle. Wenn bei dieser Behandlung etwas Brom entweicht, so muss es ersetzt werden, wobei ein geringer Ueberschuss an Brom nicht schadet. Die Krystalle sind Nadeln von der Farbe des Kaliumdichromats, fein, mehrere Millimeter lang und unveränderlich bei gewöhnlicher Temperatur. Sie wirken auf das polarisirte Licht. In einer Glasröhre trocken erhitzt, geben sie Brom und HBr. ab unter Verkohlung. Löslich in warmem Wasser, geben sie über 70° Brom an letzteres ab. In gesättigter HBr-Säure gelöst werden sie beständig und verlieren kein Brom. Durch Abkühlung scheidet sich aus dieser Lösung ein weniger rothes krystallisirtes Product ab, welches aller Wahrscheinlichkeit nach das Bromhydrat der vorigen Substanz ist. Die Analyse des letzteren ergab $C_{20}H_{14}N_2Br_4$, und die Vff. sind bis auf Weiteres der Ansicht, dass die Huber'sche Verbindung nichts anderes als das Bromhydrat dieser letzteren Verbindung ist, dessen Bildung bei ihrer Darstellungsweise vermieden wurde. Man weiss jetzt, dass die meisten Alkaloide Pyridingruppen enthalten, und dass sie durch Berührung mit Brom und Jod feste Derivate geben, welche, bezüglich des letzteren, von Jörgensen als bestimmte Additionsproducte nachgewiesen sind. Es ist wahrscheinlich dass sich auch für die Bromverbindungen das Gleiche wird nachweisen lassen.

Das *Nicotintetrabromid* wird durch wässriges Kali zersetzt, wobei sich durch eine tiefgehende Oxydation Verbindungen bilden, auf welche die Vff. später zurückkommen wollen.

Diese Oxydation wird jedenfalls durch Kaliumhypobromit veranlasst, welches sich zuerst bildet.

Schliesslich bemerken die Vff. vorläufig, dass sie beim Erhitzen von 1 Mol. Nicotin mit 4 At. Brom auf 130° im geschlossenen Rohr neben HBr und CO_2 eine reichliche Menge von Krystallen erhalten haben, die genauer untersucht werden sollen. (C. r. **90**, 1315—17 [7*] Juni. Paris.)

Richard Laiblin, Ueber *Bromderivate des Nicotins*. Durch die Arbeit von Cahours und Etard wird Vf. zu folgenden Mittheilungen veranlasst. Er erhielt durch Einwirkung von 5 g Brom auf 1,6 g Nicotin gemischt mit 5 g Wasser bei 120°—150° die von C. und E. beschriebene Verbindung, von deren näherer Untersuchung er nun absieht, doch vermuthet er, dass die Formel derselben $C_{10}H_{12}Br_2N_2$ + HBr ist. — Vf. hat ferner durch Einwirkung von 50 g Br (mit 30 g Wasser) auf 16 g Nicotin (mit 20 g Wasser) und (nach Beendigung der heftigen Reaction unter Kühlen) Erwärmen in dem Wasserbade auf Zusatz von Wasser kleine rothe Krystalle erhalten, welche durch Eintragen in verdünntes Ammoniak in eine weisse pulverige Masse übergehen; diese giebt nach dem Lösen in Alkohol prachtvolle lange farblose Nadeln, die wahrscheinlich $C_{10}H_{12}Br_2N_2$ sind. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1212—14. 28. [14.] Juni. Paris.)

Ph. Zöller, *Globulinsubstanzen in Kartoffelknollen*. Vf. wies das Vorhandensein solcher nach, und kommt auf Grund des Verhaltens derselben zu dem Schlusse, dass die Globulinsubstanz der sogenannten Kartoffelfaser eine dem Myosin ähnliche ist; auch die im Kartoffelsafte gelösten Eiweissstoffe scheinen zur Klasse der Globuline zu gehören. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1064—65. 14. Juni. [22. Mai] Wien.)

E. Schunck, Notiz über den *Purpur der Alten*. Vf. erhielt eine Probe Baumwolle, zur Prüfung, welche mit dem Safte eines Fisches, *Purpura patula* von der Westküste von Nicaragua gefärbt war. Der Purpur war nicht so brillant, als man erwartet hatte. Er wurde durch siedendes Wasser extrahirt und besass alle Eigenschaften des *Punicins* von Purpura lapillus von den brittischen Küsten (**79**. 616). Er zeichnet sich durch seine grosse Beständigkeit namentlich gegen oxydirende Agentien aus, löst sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer dunkel purpurrothen Flüssigkeit, welche zwischen D und E ein Absorptionsband zeigt. Erhitzt man die Lösung und lässt sie stehen, so geht die Farbe in hellgrün über und die Banden verschwinden. Diese grüne Lösung giebt mit Wasser einen purpurnen Niederschlag. (Chem. N. **41**. 291, 25. [17.*] Juni. London Chem. Soc.)

Albrecht Kossel, Ueber das *Nucleïn der Hefe*. Nach einer Bemerkung gegen Loew (vgl. S. 410) zeigt Vf., dass das eiweissartige Spaltungsproduct des Nucleïns (**79**. 580) in zwei verschiedenen Modificationen existirt, und dass unter den löslichen Spaltungsproducten Phosphorsäure, Hypoxanthin, Xanthin, Sarkin und peptonartige Producte gefunden wurden. Hiernach glaubt Vf. das Nucleïn als die Quelle der Xanthinkörper bezeichnen zu dürfen, die nach den Untersuchungen Schützenberger's bei der Selbstgährung der Hefe auftreten. (Z. f. anal. Ch. **4**. 290—295. 10. Juli. [15. Juni.] Strassburg.)

Kleine Mittheilungen.

Ein neues Gährungsverfahren, von M. Delbrück und G. Heinzelmann. Die bei der Vergährung der Dickmaischen je nach ihrer Concentration eintretende höhere Erwärmung kann so bedeutend sein, dass eine Schädigung des Gährungserfolges eintritt. Es ist deshalb erforderlich, Dickmaischen so kalt abzustellen, dass schädliche Temperaturen auf keinen Fall erreicht werden. Die kalte Abstellungstemperatur hat indess die Nachtheile, dass erstens Kühlvorrichtungen erforderlich sind, zweitens aber die Entwickelung der Gährung eine äusserst träge ist. Die Praxis hat nun gezeigt, dass gute Gährungsresultate überall nur dann erzielt werden, wenn eine schnelle Angährung der Maischen bewirkt wird. Diese kann durch eine für Dickmaischen wie gezeigt unanwendbare hohe Anstellungstemperatur und durch ein grosses Hefequantum, für welches durch starkes Vorstellen der Hefe bei hohen Temperaturen, 22—24° R., im Gährbottich gesorgt wird, bewirkt werden. Die Kunst, dicke Maischen zu vergähren, besteht demnach darin, dass trotz der kalten Anstellungstemperatur eine schnelle Angährung erzeugt wird. In Nachstehendem ist ein Verfahren beschrieben, welches bei Vermeidung kalter Abstellungstemperatur auch mit warm abgestellten Dickmaischen gute Resultate liefert.

Man kühle die Maischen nicht unter die Grenzen einer leichten Angährung, d. h. unter 14 bis 15° R., überlasse sie der nun folgenden kräftigen Gährungsentwickelung und fange erst wieder an zu kühlen, wenn die Maischen durch Selbsterwärmung auf die gefährlichen Temperaturen kommen. Die Bottiche müssen daher mit Kühlvorrichtungen versehen werden, welche im Momente der Gefahr in Function gesetzt werden können. Da bei höheren Anstellungstemperaturen die Hefe gewissermassen unter erschwerenden Umständen, d. h. unter starker Alkoholbildung wächst, hierbei aber auch die Gefahr der Entwickelung fremder Fermente eintritt, so musste, wenn dennoch eine

warme Anstellungstemperatur benutzt werden sollte, für ein Ersatzmittel des bei der Nachgährung schützenden Alkohols gesorgt werden. Hierfür erwies sich Säurezusatz, Milchsäure, bequemer noch Schwefelsäure, als vorzüglich geeignet. Bei den ersten Versuchen wurde sofort die das gewohnte Maass für Dickmaischen bedeutend übersteigende Temperatur von 19—20° R. angewandt. Die Hefe war kräftig vorgestellt, die Maischen geriethen fast sofort in lebhafte Gährung. Die Temperatur wurde mittels Kühlschlangen so gehalten, dass 24—25° R. nie überschritten wurden. Der Bottich war Mittags 1 Uhr angestellt, die Hauptgährung fiel bereits in die erste Nacht, die Nachgährung war kräftig und hielt bis zum Schlusse aus. Ein Umrühren der Maische während des Kühlens ist nicht erforderlich, der Wasserbedarf nicht bedeutend. Jeder Bottich wird mit einer Kühlschlange versehen und das Wasser von einem Bottiche in den anderen geleitet. Die Kühlung ist nur in der ersten Nacht nöthig, nach Vergährung auf 6 Saccharometerprocente ist eine Erwärmung nicht mehr zu befürchten. Ein Vergleich der über diese Versuche mitgetheilten Tabellen ergiebt, dass in den meisten Fällen die warm abgestellten Bottiche mit den kalt abgestellten gleiche Erträge an Spiritus gegeben haben, in einigen Fällen weniger, in einigen Fällen mehr. Ein Zusatz schützender Schwefelsäure ist nur dann nothwendig, wenn eine irgendwie inficirte Maische vorliegt. Bei reiner Maische und sehr guter Hefe ist er völlig überflüssig. Wenn das neue Gährverfahren auch keine bessere Ausbeute liefert als die alten Methoden, so ist es doch diesen sicher ebenbürtig. Es gewinnt aber einen in seinen Consequenzen noch nicht zu übersehenden Vortheil für die mit Kühlschiffen, und das wird die grösste Zahl sein, arbeitenden Brennereien. (Z. f. Spir.-Ind.; Ind.-Bl. **17.** 220. Juni.)

Die Wiedergewinnung des Silbers aus dem bei der Volhard'schen Silberprobe erhaltenen Rhodansilber, von Hans Freiherr v. Jüptner. Die Volhard'sche Methode beruht bekanntlich auf der Reaction zwischen löslichen Rhodansalzen und Silbernitrat bei Gegenwart eines Eisenoxydsalzes. Es entsteht Rhodan- (Sulfocyan-)Silber, welches sich in weissen Flocken als unlöslicher Niederschlag ausscheidet, und das salpetersaure Salz des ursprünglich an das Rhodan gebundenen Radicals (also bei Anwendung von Rhodanammonium salpeters. Ammon); der kleinste Ueberschuss an zugesetztem Rhodansalze endlich verräth sich an dem Auftreten des rothen Eisenrhodanides, einer ebenfalls löslichen Verbindung. Da nun aus saurer Lösung ausser Silber, von den häufigeren Metallen nur noch Quecksilber als Schwefelcyan-Verbindung gefällt wird*, kann der entstehende Niederschlag nach erfolgtem Auswaschen nur mit diesem Metalle, ferner mit ungelöst gebliebenem Golde (event. auch Platinmetalle), endlich mit Zinn oder Antimon als Oxyd verunreinigt sein. Diese Bemerkung dürfte wohl am Platze sein, da man hieraus auf die möglichen Verunreinigungen des wieder gewonnenen Silbers schliessen oder Mittel finden kann, um chemisch reines Silber darzustellen. Der entstandene Niederschlag, das Rhodansilber, besteht aus Silber, Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel; bei der Abscheidung des Silbers kann es sich daher nicht um eine einfache Reduction handeln, sondern es muss offenbar der Kohlenstoff und Schwefel der Verbindung oxydirt werden. Blosses Erhitzen reicht nicht hin, um die Verbindung völlig zu zerlegen, es bildet sich bei längerem Glühen unter Entweichen von Stickstoff, Cyan und Schwefelkohlenstoff, Schwefelsilber.

Der nächstliegende Gedanke war, die Oxydation des Rhodans mit Salpeter zu versuchen. Man mengt das ausgewaschene und getrocknete Rhodansilber mit dem halben bis gleichen Gewichte Salpeter und trägt die Mischung in kleinen Partien vorsichtig in einen glühenden Tiegel ein. Die Reaction vollzieht sich heftig (die Mischung verpufft) und es bleibt metallisches Silber zurück. Da einerseits bei der Heftigkeit der Reaction ein Verspritzen, und daher ein bedeutender Verlust an Silber kaum zu vermeiden ist, andererseits aber das partienweise Eintragen, besonders bei grösseren Mengen Rhodansilber, viel Zeit in Anspruch nimmt, ist diese Methode für die Praxis nicht anzuempfehlen. Um die Heftigkeit der Reaction zu verringern, setzte Vf. der Mischung von Rhodansilber und Salpeter noch Soda zu, konnte jedoch auch auf diese Weise das Spritzen nicht verhindern. Setzt man zu wenig Salpetersäure zu, so erhält man neben metallischem Silber Schwefelsilber und beigemengte Kohle**.

Zwei andere Versuche dieser Art führten zu etwas besseren Resultaten. Vf. schmolz nämlich das Rhodansilber mit Minium (Pb_3O_4) oder mit Bleiglätte (PbO), trieb die Schmelze ab und erhielt so Silberkörner. Auf 1 Thl. Rhodansilber setzte er im ersten Falle 1 Thl. Minium zu. Die Reaction erfolgte ruhig, indem die Masse von einem Punkte aus zu glühen begann und in kurzer Zeit völlig in Gluth stand; sie verlief nach der Gleichung

$$2(CNSAg) + 2(Pb_3O_4) = Ag_2 + 2CO + 2SO_3 + N_2.$$

Nebenbei entstand aber auch noch Schwefelblei. Für den Versuch wurde 1 g gut ausgewaschenes

* Aus saurer Lösung werden durch Rhodansalze überhaupt nur Silber, Quecksilber, Palladium und Gold gefällt, wovon Palladium fast nie vorliegt, Gold aber in der salpetersauren Lösung nicht enthalten sein kann.

** Auch die Reduction des Rhodansilbers durch Zusammenschmelzen desselben mit Soda allein wurde versucht, führte aber ebenfalls zu keinem Resultate. Beim Zusammenschmelzen von gleichen Theilen dieser Körper erhielt Vf. eine krystallinische braunrothe Substanz, die durch Wasser in sich abscheidendes schwarzes Schwefelsilber und sich auflösendes Schwefelnatrium zerlegt wurde.

getrocknetes Rhodansilber (0,650 g Silber enthaltend) mit der gleichen Menge Minium gemischt, geschmolzen, die Schmelze abgetrieben und das erhaltene Silberkorn gewogen, es wog 0,629 g. Der Verlust betrug daher 0,03 g, d. i. 4,6 p. c. des vorhandenen Silbers. Das erhaltene Silber war 998 Tausendtheile fein. Im zweiten Falle erfordert 1 Thl. Rhodansilber theoretisch 1,344 Theile Glättezusatz, in Wirklichkeit wurde ca. die $1^1/_2$fache Menge desselben angewendet.

Es wurden 1,2855 g reines trocknes Rhodansilber mit 1,9070 g Bleioxyd innig gemengt und geschmolzen. Die Schmelze wog 3,0838 g. Es waren daher ursprünglich vorhanden:

Rhodansilber	. . . . . .	1,2855 g
Bleioxyd	. . . .	1,9070 g
	Zusammen	3,1925 g
Nach dem Schmelzen	. . . .	3,0838 g
	Differenz	0,1087 g

welches Gewicht an gasförmigen Zersetzungsproducten entwichen war. Die Zahl stimmt hinreichend genau mit der berechneten, dem Kohlenstoff, Sauerstoff (beide zu Kohlenoxyd vereinigt) und Stickstoff entsprechenden (0,1084 g) überein. Nach diesen Daten lässt sich der chemische Vorgang bei dem Schmelzen von Sulfocyansilber mit Bleioxyd durch folgende Gleichung darstellen:

$$2(CNSAg) + 2PbO = Ag_2 + 2PbS + 2CO + N_2.$$

Beim hierauf folgenden Abtreiben der Schmelze resultirte ein Silberkorn, das 0,803 g wog und 99,8 p. c. Silber enthielt

Das erhaltene Silber beträgt daher	. . . . .	0,8014 g
das im Rhodansilber enthaltene	. . . . . .	0,8356 g
	daher Verlust	0,0342 g

oder 4 p. c. des ursprünglich vorhandenen Silbers.

Die Eigenschaft des Rhodansilbers, durch conc. Salzsäure unter Ausscheidung von Sulfocyanwasserstoffsäure in Chlorsilber umgewandelt zu werden führte auf den Gedanken, die Aufarbeitung des Rhodansilbers auf einem Umwege durchzuführen. Gelingt es nämlich auf einfache Weise, das Rhodansilber in Chlorsilber zu verwandeln, so kann man leicht nach einer der bekannten Methoden (am besten eignet sich wohl die elektrolytische) aus diesem metallisches Silber gewinnen.

Dieser Gedanke wurde gleichzeitig von Knies und dem Vf. aufgegriffen. Ersterer versetzt das von der Hauptmasse der Flüssigkeit getrennte Rhodansilber (dasselbe braucht nicht ausgewaschen zu sein, ja es ist sogar für die Beurtheilung des Processes vortheilhaft, wenn die überstehende Flüssigkeit Eisenoxydsalze enthält) mit Salpetersäure, erwärmt und setzt partienweise Kochsalz zu. Es bildet sich Chlorsilber, während die Flüssigkeit durch Eisenrhodanid roth gefärbt wird. Das Eisenrhodanid wird durch die Salpetersäure wieder zersetzt, entsteht aber bei Hinzugabe einer neuen Kochsalzpartie abermals und sofort, so lange noch unzersetztes Sulfocyansilber vorhanden ist. Hat sich dasselbe gänzlich in Chlorsilber verwandelt, so verschwindet die rothe Färbung, um einer grünen (von Kupferchlorid herrührend) Platz zu machen.

Verf. bewirkt dieselbe Umsetzung durch Kochen des von der Hauptmasse der überstehenden Flüssigkeit getrennten Silberrhodanides (es braucht auch hier nicht ausgewaschen zu sein) mit dem 3- bis 5fachen Vol. Salzsäure unter tropfenweiser Zugabe von Salpetersäure, bis die anfangs entstehende rothe Färbung sich in Grün verwandelt hat. Wegen des hierbei eintretenden heftigen Schäumens ist es gut, grosse Bechergläser anzuwenden.

Ist das zu verarbeitende Schwefelcyansilber goldhaltig, was bei den Rückständen von den Silberproben leicht vorkommen kann, so wird ein Theil des Goldes zurückgehalten, während die grössere Menge desselben in Lösung geht. Dieser Rückstand beträgt nach Knies' Methode 0,05 p. c., bei des Vfs. Methode 0,03 p. c. des Rhodansilbers. (Oest. Z. **28.** 292—93. 5. Juni.)

Woodbury's Neues Druckverfahren. Das Wesentliche des Verfahrens ist folgendes: Nach einem Glasnegativ wird, nach Art des Kohledruckes, ein Gelatinedruck auf Glas erzeugt. Auf dies wird ein Staniolblatt scharf angelegt. Das Staniolblatt wird durch einen galvanischen Kupferniederschlag verstärkt, und mit Harzmasse, die an einer anderen Glasplatte haftet, bedeckt; das Gelatinerelief entfernt, und man hat eine Form, von der sich in der Presse Tausend und mehr Abdrücke machen lassen. Das Relief wird in folgender Weise hergestellt. Auf eine Spiegelglasplatte von passender Grösse wird ein etwas kleineres Papier gelegt, in Wasser getaucht und, nachdem das überschüssige Wasser mit einem Quetscher entfernt ist, auf einem Niveauständer mit folgender Auflösung übergossen: Gelatine 200 Thle., Wasser 1000 Thle., Glycerin 20 Thle., Zucker 30 Thle. Die Lösung ist mit etwas Tusche gemischt und filtrirt worden. Die Platten werden im Dunkeln getrocknet und zum Gebrauche aufbewahrt. Zum Empfindlichmachen werden sie in eine sechsprocentige Lösung von doppeltchromsaurem Kali getaucht und auf's Neue getrocknet. Sowie die chromirte Schicht trocken ist, werden die Ränder mit einem Federmesser durchschnitten und die Spiegelgläser auf's Neue gebraucht. Das Papier wird nach dem Belichten mit einer collodionirten

Spiegelglasplatte in kaltes Wasser gelegt, beides herausgenommen und das Papier mittels Kautschukstreifens angequetscht. Statt des Collodiums kann bei trockenem Wetter Eiweiss angewandt werden. Die Glasplatte wird in Wasser von 42 ° C. gelegt bis das Papier sich ablöst, dann kommt sie in einen mit Nuthen versehenen Rahmen, dieser wird in ein Gefäss mit Wasser, das auf 50° C. erhalten wird, gebracht. Das Gefäss bewegt man von Zeit zu Zeit, um die gelöste Gelatine wegzuschwemmen. Nach 2—3 Stunden werden die Reliefs, um sie rasch und scharf zu trocknen, in Alkohol gelegt. Es lassen sich dann alle Flecken und Kritzer, die im Negativ waren und sich jetzt im Relief auf der Gelatine befinden, mit einem Stückchen Glas entfernen. Das Gelatinerelief wird nun eingefettet. Rund um die Glasplatte kommt ein Rand von Kautschuk in Benzin gelöst, welcher bewirkt, dass, wenn die Luft zwischen Staniol und Relief weggetrieben wurde, sie nicht mehr eindringen kann. Nachdem die Rückseite der Glasplatte sehr vorsichtig gereinigt worden, legt man dieselbe auf die Stahlplatte einer Satinirmaschine. Auf das Relief legt man ein vorher gut geglättetes löcherfreies Blatt Staniol und dann drei bis vier Lagen Saugpapier. Das Ganze wird nun mehrmals unter allmäliger Verstärkung des Druckes durch die Satinirmaschine gezogen, dann die Staniolfläche mit Aetzkalilösung vom Fette befreit und mit einem Rande von Schellackfirniss versehen. Von diesem Firniss wird eine kleine Stelle wieder entfernt und in elektrischen Contact mit einer Daniel'schen Säule in einem Kupferbade gebracht, in 2 bis 3 Stunden wird genug Kupfer am Staniol abgelagert sein. Eine mit einer Composition aus Schellack, Harz und venetianischem Terpentin bedeckte Spiegelplatte wird hierauf so weit erwärmt, dass sie alle hohlen Stellen des Kupferreliefs ausfüllt. Die beiden Glasplatten werden aufeinandergelegt beschwert, wodurch die Harzmasse an den Rändern hinausgequetscht wird. Nach dem Erkalten trennt man die Glasplatte, worauf das Metall sich befindet, von dem Gelatinerelief, welches man wieder und wieder zur Herstellung neuer Druckformen brauchen kann. Das Verfahren ist in Deutschland für PRÜMM und SCHARWAECHTER in Berlin patentirt. D. R.-P. Nr. 8828. (Ind. Bl. **17.** 253.)

Sogenanntes hartes Wasser gegenüber dem weichen, von TIDY. Vf. zieht aus seinen Beobachtungen folgende Schlüsse: 1. Hartes Wasser ist vom diätetischen Standpunkte aus besser, als weiches, wegen seines Kalkgehaltes. 2. Der Thee wird bei Behandlung mit hartem Wasser besser, wenn auch weniger dunkel, denn das weiche Wasser wirkt lösend auf die bitteren Extractivstoffe und zerstört das Aroma. 3. Es stillt den Durst besser als weiches Wasser. 4. Es wirkt nicht, wie das weiche, lösend auf Blei und organische Materien. 5. Es ist durchgängig heller von Farbe, als weiches. Letzteres besitzt häufig sogar eine nicht einladende Farbe; daher wird z. B. in Manchester, wo weiches Wasser vorherrscht, das Wasser in den Gasthäusern in dunkelfarbigen Flaschen aufgetragen. — Zum Putzen und Waschen zieht der Genannte allerdings, wie natürlich, das weiche Wasser dem harten vor; auch den Grund dafür giebt er an, es erfordere nämlich weniger Seife, da die Kalksalze des harten Wassers einen Theil der Seife unwirksam machen. Schliesslich wünscht er allen Residenzstädten hartes, allen Fabrikstädten weiches Wasser. (Ind. Bl. **17.** 236. Ende Juni.)

Die Gesammtproduction von Eisen und Stahl auf der Erde beträgt nach MORRELL 13 807 725 t Eisen und 2 770 524 t Stahl. Von dieser Eisenproduction fallen auf Grossbritannien 43,63 p. c., auf die Vereinigten Staaten von Nord-Amerika 16,67 p. c., auf Deutschland 13,16 p. c., auf Frankreich 10,26 p. c., auf Belgien 4 p. c., auf Oesterreich und Ungarn je 3 p. c. und auf alle übrigen Länder ca. 4 p. c. Von der genannten Stahlproduction erfolgen in England ca. 40 p. c., in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika ca. $20\frac{1}{2}$ p. c., in Deutschland ca. $13\frac{1}{2}$ p. c., in Frankreich ca. 10 p. c., und in den übrigen Ländern ca. $7\frac{1}{2}$ p. c. (B.-H.-Z. **39.** 236. 2. Juli.)

Ueber Neptunit und Bonsilat. Die Fabrication des sog. „Neptunit" entstand aus der Befürchtung, dass die natürlichen Bezugsquellen des Kautschuk früher oder später einmal versiegen möchten und dass, wenn kein künstliches Ersatzmittel gefunden werden könnte, ein Industriezweig, der so grosse Dimensionen wie die Gummiwaaren-Industrie angenommen hat, darunter empfindlich leiden müsse. Neptunit wird aus einer heimischen Pflanze, der Wolfsmilch, aus der Familie der Asclepias, gewonnen und giebt eine Masse, welche wie Kautschuk aussieht, aber von grösserer Leichtigkeit ist und dieselben Eigenschaften besitzt; sie kann vulkanisirt oder gehärtet oder in weichem Zustande verwendet werden. Auch der Erfinder des Celluloids, I. W. HYAT, hat ein neues Substitut für Kautschuk auf den Markt gebracht, welchem er den Namen „Bonsilat" gegeben hat. Diese Substanz soll hauptsächlich aus feingemahlenem Knochenmehle, welches irgend ein Cementmittel zur Bindung bedarf, bestehen. Aus dem Namen darf man wohl schliessen, dass dasselbe kieselsaures Natron sein dürfte; dies wird von dem Erfinder jedoch als Fabrikgeheimniss betrachtet. Dieser Stoff lässt sich nun gerade so wie das Celluloid in Platten, Blättern und Stangen herstellen, welche man drechseln, poliren oder in beliebige Form sägen kann und welche Masse sich beliebig mit den verschiedensten Farben und Farbenzusammensetzungen, gerade so wie das Celluloid verbinden lässt, um Imitationen kostspieliger Materialien, wie die der Korallen, des Jets, des Malachit farbigen Marmors und anderer Steine herstellen zu können. Dem Verlauten nach besitzt das „Bonsilat" gleich dem Celluloid einen hohen Grad von Elasticität, und hat vor demselben voraus, dass es nicht brennbar ist, nicht schwindet und billiger ist als Celluloid. (Polyt. Not. **35.** 202. Juli.)

Die neueren Rapid-Entwickeler im photographischen nassen Negativverfahren, von J. M. Eder. Das gewöhnliche nasse Collodion-Negativverfahren ist durch das trockene Bromsilber-Gelatineverfahren in Bezug auf Lichtempfindlichkeit weit übertroffen worden. Gelatineplatten, welche (wie sich Vf. selbst überzeugte) 6 bis 7 Mal empfindlicher als nasse Collodionplatten sind, lassen sich leicht darstellen und derartige Platten kommen nicht nur in England, sondern jetzt auch in Deutschland und Oesterreich vielfach in den Handel. Die Anhänger des alten nassen Collodionverfahrens suchen der anerkannt geringen Lichtempfindlichkeit desselben wenigstens zum Theile durch raschere Entwickelung abzuhelfen, da die anderen Beschleunigungsmittel sich als erfolglos erwiesen. Der Schwerpunkt der in neuerer Zeit bald öffentlich mitgetheilten, theils als Geheimniss verkauften „Schnellverfahren" liegt im Entwickeler.

Die „Rapid-Entwickeler" lassen sich alle darauf zurückführen, dass man einen concentrirten Eisen-Entwickeler mit 6 bis 8 p. c. Eisenvitriol und darüber vorschreibt, an Stelle des gebräuchlichen schwächeren mit 3 bis 5 p. c. Eisenvitriol. Der Entwickeler wird mitunter erwärmt, da derselbe bei 30 ° unzweifelhaft rascher als bei 15 ° wirkt. Schliesslich wird dem Entwickeler entweder weniger Säure zugesetzt, wodurch die reducirende Wirkung vermehrt wird, oder es werden — an Stelle des langsam, aber sicher wirkenden schwefelsauren Eisenoxyduls — organische Eisensalze verwendet, welche das Silbernitrat rascher reduciren. Diese Reduction erfolgt häufig so rasch, dass man das organische Eisensalz nicht für sich allein, sondern mit Eisenvitriol gemischt anwenden muss. Man hat entweder absichtlich oder unabsichtlich übersehen, dass alle diese Mittel schon vor vielen Jahren mit geringen Abänderungen versucht worden waren; die Mehrzahl der Photographen nimmt sie aber als ganz neu. Am häufigsten wurde das alte Mittel, dem Eisenvitriol essigsaures Eisenoxydul zuzusetzen, neu erfunden. Hierbei wird dem Eisenvitriol-Entwickeler ein essigsaures Salz (Blei-, Kupfer-, Natriumacetat) beigemischt, wobei sich durch Doppelzersetzung Eisenacetat bildet. So machte ein „Extra-Rapid-Verfahren" von Henderson vor nicht langer Zeit die Runde durch die photographischen Journale, bei welchem mit 30 g Eisenvitriol, 3 g Bleizucker und 480 g Wasser entwickelt wurde; da diese Flüssigkeit durch ein mit Borsäure gefülltes Filter filtrirt wurde, so wurde durch diesen mehr originellen als practischen Modus dem Entwickeler auch Borsäure einverleibt. Häufig werden ungefähr 5 procentige Eisenvitriol-Entwickeler verwendet, welchen neben Essigsäure und Alkohol 1 bis 2 p. c. essigsaures Natron zugesetzt wird. Diese Zusammensetzung zeigte ein dem Vf. von Triest aus zugekommener und von ihm untersuchter Rapid-Entwickeler. Nach einer amerikanischen Vorschrift wird dem 5 procentigen Eisenvitriol-Entwickeler neben dem gewöhnlichen Essigsäure- und Alkoholgehalte noch 0,6 bis 0,8 p. c. Kupferacetat beigemengt.

Alle Entwickeler mit essigsaurem Eisenoxydul bringen das Bild rasch und detaillirt, meistens aber schleierig, zum Vorschein. Man kann die Exposition abkürzen, aber nur um Weniges, höchstens ungefähr um $^1/_5$ (nicht auf $^1/_5$!) Enthält der Entwickeler neben dem Eisenvitriol zu viel essigsaures Eisen, oder nur essigsaures Eisen, so erhält man infolge der raschen totalen Schwärzung gar kein brauchbares Bild. Der Eisenacetat haltige Entwickeler macht fast immer die Negative monoton und trübe; es hätte auch den Erfindern derartiger Rapid-Entwickeler bekannt sein sollen, dass schon vor 20 Jahren dieselben Versuche oftmals gemacht und beschrieben worden waren und derselben Uebelstände halber aufgegeben werden mussten, obschon man damals ein „nasses Rapid-Verfahren" mehr als heute gebraucht hätte, da die hochempfindlichen Bromsilber-Emulsionen damals noch unbekannt waren.

Das Kroh'sche Rapid-Verfahren wurde von Wien aus gegen viel Geld und die Verpflichtung der Geheimhaltung verkauft. Trotzdem kam es durch einen der unzufriedenen Käufer des Verfahrens in die Oeffentlichkeit. Der Schwerpunkt liegt nicht in dem vorsätzlich mit Leim verunreinigten Jodbromsalz-Collodion*, sondern in der Entwickelung. Es wird nämlich zuerst mit einem gewöhnlichen Eisen-Entwickeler** hervorgerufen und kurze Zeit darauf der Rapid-Entwickeler aufgegossen; letzterer besteht aus einer sauren Eisenvitriollösung, welcher ein wenig Oxalsäure zugesetzt wurde***. Trotz des minimalen Gehaltes an oxalsaurem Eisenoxydul besitzt der Entwickeler eine grosse Energie, bringt viel Details heraus. Die grosse Reductionskraft giebt bei der practischen Verwendung dieses Entwickelers zu Unregelmässigkeiten und Unsicherheiten Veranlassung, so dass das Kroh'sche Verfahren, wie Vf. erfahren hat, von vielen seiner Käufer wieder aufgegeben wurde.

Ein ganz neues Rapid-Entwickelersalz kommt gegenwärtig von Paris aus zu einem sehr hohen Preise — dem 40 fachen des Eisenvitriols — in den Handel. Dasselbe ähnelt äusserlich dem Eisenvitriol und löst sich mit tief violetter Farbe in Wasser. Dieses Salz wurde von dem Vf. in Gemeinschaft mit Gustav Weber untersucht. Es besteht aus einem Gemenge von Eisenvitriol mit 0,5 p. c. Salicylsäure und Spuren von schwefliger Säure. Eine äusserst geringe Menge der letzteren ist nothwendig, um die Violetfärbung beider Substanzen nach dem Vermengen zu verhindern; man tropft

---

* Auf 1 k Negativcollodion werden 8,75 g von folgender filtrirter Lösung zugesetzt: 4 g Gelatine, 35 g heisses Wasser, 70 g Alkohol, 4 g Jodkalium, 3 g Bromammonium. Durch diesen Zusatz wird das Collodion trübe.

** Bestehend aus 2100 ccm Wasser, 105 g Eisenvitriol, 105 g Essigsäure, 140 g Alkohol.

*** Die Vorschrift ist folgende: 2100 ccm Wasser, 175 g Eisenvitriol, 105 g Essigsäure, 140 g Alkohol, 0,36 g Oxalsäure. — Eine grössere Menge von oxalsaurem Eisenoxydul verträgt keine nasse Platte, ohne sich total zu schwärzen.

am besten starke wässerige Schwefelsäure auf die Salicylsäure, bevor man den Eisenvitriol dazu mischt. Dieses Gemenge hat ganz die Eigenschaften des französischen Präparates. Das Salicylsäure haltige Entwickelungspräparat unterscheidet sich in seinem photographischen Verhalten nicht wesentlich vom Eisenvitriol. Dass der damit hergestellte Entwickeler rascher hervorruft und die Abkürzung der Belichtung in geringem Masse gestattet, liegt in der dabei vorgeschriebenen Concentration: 30 g Eisensalz, 400 g Wasser, 4,5 g Eisessig und 12 g Alkohol. Ein ebenso starker Entwickeler mit gewöhnlichem Eisenvitriol wirkt annähernd gleich; durch den Salicylsäurezusatz wird das Bild etwas dichter und reiner, namentlich in den Schatten, hervorgerufen und die allzu rasche Wirkung etwas gemässigt. In dieser Richtung ist die Salicylsäure wirksam, womit nicht gesagt sein soll, dass Zucker, Gelatine in mässigen Mengen dem Entwickeler beigemengt, nicht dieselbe Wirkung äussern.

Allen diesen Rapid-Entwickelern haftet der Uebelstand an, dass die geringe Abkürzung der Belichtung und der Dauer der Entwickelung, durch mehr oder weniger stark auftretende Nachtheile, wie insbesondere Flauheit, Kraftlosigkeit, Schleier, Mangel an Contrasten, aufgewogen werden. Die Practiker treffen das Richtige, wenn sie statt der Rapid-Entwickeler die etwas langsamer, aber viel sicherer arbeitenden gewöhnlichen Eisen-Entwickeler, für welche man sich nach einer mehr als 20 jährigen Erfahrung entschieden hat, anwenden. (Polyt. Journ. **236**. 406—8. Juni. Wien.)

Patente: THEILIG und CLAUS, Crimmitzschau. *Oxydation beim Färben mit Anilinschwarz* durch heisse Luft und Wasserdampf mit H_3N gemischt. (D. P. 9904 v. 8. Nov. 1879.) — L. THIERCELIN, Paris. *Gewinnung von Jod aus Seepflanzen.* Versetzen der Pflanzen mit Hefe; Gährung, Alkoholgewinnung, Abdampfen der Schlempe, Calciniren und Verarbeiten des Rückstandes in bekannter Weise. (E. P. 2539 v. 25. Juni 1879.) — SIDNEY GILCHRIST THOMAS, *Phosphate aus Bessemerschlacken.* Behandeln der Schlacken mit Salzsäure, Eindampfen etc. (E. P. 2414 v. 18. Juni 1879.) — CH. THOMAS, W. J. FULLER und S. A. KING, Bristol. *Gewinnung von Glycerin aus Seifenlaugen.* Eindampfen, Versetzen mit Stearin- oder Oelsäure zur Verseifung der Alkalien, Abhebung des Seifenkuchens, Filtriren, Reinigen mit Eiweiss, Concentration, Destillation. (D. P. 9979 v. 30. Sept. 1879.) — WILL. PH. THOMPSON, Tranmare. *Fabrication von Aluminium, Natrium* etc. durch Reduction mittels flüssigen Eisens im Bessemerconverter. (E. P. 2101 v. 27. März 1879.) — JOSEPH TOWNSEND, Glasgow. *Darstellung von Soda, Pottasche, Schwefelsäure und Chlor* unter Verwendung von Magnesium- und Aluminiumsalzen. (E. P. 1703 v. 30. April 1879.) — HERM. UNGER, Leipzig. Apparat für *Ammoniaksoda-Fabrication.* Neuerungen behufs Reinigung des entstandenen Natriumdicarbonates. (D. P. 10392 v. 21. Dec. 1879.)

Inhalt: Berthelot, Chemische Masse und Bildungswärme 561; Verdampfungswärme des Schwefelsäureanhydrides 562. — Bertrand, A., und Finot, Bildung der Bromderivate des Aethylbromides bei der Darstellung des letzteren 567. — Birnbaum, K., und J. Gaier, Einw. von Jod auf die Silbersalze einiger zweibasischer Säuren der Fettreihe 567. — Bouchardat, G., Umwandl. von Amylen und Valerylen in Cymol und Benzolkohlenwasserstoffe 565. — Cahours, A., und A. Etard, Bromderivat des Nicotins 570. — Chastaing, P., Verbb. des Urans mit den alkal. Pyrophosphaten und Metaphosphaten 564. — Chrapovicky, Neuer krystall. Kohlenwasserstoff 565. — Delbrück, M., und G. Heinzelmann, Neues Gährungsverfahren 571. — Demarçay, Eug., Tetrinsäure, Oxytetrinsäure und deren Homologen 565. — Eder, J. M., Die neueren Rapid-Entwickeler im photographischen nassen Negativ-Verfahren 575. — Flawitzky, F., Citronenöl 570. — Girard, Ch., und A. Pabst, Einw. einiger Chloride auf Anilin 569. — Grimaux, E., und P. Adam, Dichlormilchsäure 567. — Hantzsch, A., Umw. des α-Naphtylamins in α-Naphtylmethyläther 570. — Heintz, W., Eine Schwefel enthaltende Acetonbasis 568. — Hofmann, A. W., Umw. des Schwefelcyanmethyls in höherer Temperatur 568. — Hyatt, J. W., Neptunit und Bonsilat 574. — Jüptner, H., v., Widergewinn. d. Silbers 572. — Konovaloff, D., Einwirk. v. Salpeters. auf Isotributylen 565. — Kossel, A., Nuclein der Hefe 571. — Ladenburg, A., Tropein 570; Homatropin 570. — Lagermark, G., Tetrolsäure 567. — Laiblin, R., Bromderivate des Nicotins 571. — Levallois, A., und S. Meunier, Krystall. Kalkanhydrid 563. — Looff, D., Photopolymerisation des Vinylbromürs 565; Einw. von Zinkäthyl auf Isobutylenbromür 565. — Melikoff, P., Amidomilchsäure 567. — Morre, Gesammtproduction von Eisen und Stahl 574. — Neale, A. T., Zwei Azosulfotoluolsäuren 569. — Nilson, L. F., Atomgew. und einige charakteristische Salze des Ytterbiums 563. — Sabatier, P., Thermische Untersuchungen über die alkalischen Polysulfide 562. — Scheurer-Kestner, Löslichkeit des Platins in Schwefelsäure 564. — Schmidt, H., und G. Schultz, Diphenylbenzole 570. — Schultz, G., Constitution des Phenanthrens 570. — Schunck, E., Purpur der Alten 571. — Thalén, R., Spectrum des Scandiums 564. — Theilig und Claus, Oxydat. beim Färben m. Anilinschwarz 576. — Thiercelin, L., Gewinn. von Jod aus Seepflanzen 576. — Thomas, S. G., Phosphate aus Bessemerschlacken 576. — Thomas, Ch., W. J. Fuller u. S. A. King, Gewinn. von Glycerin aus Seifenlaugen 576. — Thompson, W. Ph., Fabric. von Aluminium, Natrium etc. 576. — Thomsen, J., Theorie der Kohlenstoffverbb. 562. — Tidy, Hartes Wasser gegenüber dem weichen 574. — Townsend, J., Darst. v. Soda, Pottasche, Schwefels. u. Chlor 576. — Troost, L., Dichte d. Joddampfes 561. — Unger, H., Ammoniaksodafabric. 576. — Villiers, A., Darst. d. Aethylchlorides 567. — Woodbury's Neues Druckverfahren 573. — Wright, C. R. A., u. E. H. Rennie, Einw. v. Benzoylchlorid auf Morphin 570. — Zöller, Ph., Globylinsubstanzen in Kartoffelknollen 571.

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

Hierzu eine literar.-Beil. von Julius Springer in Berlin u. eine desgl. von Leopold Voss in Leipzig.

No. 37. **Chemisches Central-Blatt.** 15. Sept. 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

OCT 4 1880

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Ernst Lecher und **Josef M. Pernter**, Ueber die *Absorption strahlender Wärme in Gasen und Fetten*. In der Einleitung dieser Arbeit werden sämmtliche Methoden, welche bisher zur Untersuchung dieses Gegenstandes angewandt wurden, besprochen und hauptsächlich die Versuchsanordnung Tyndall's und die dabei stattfindende Vaporhäsion einer ausführlicheren Discussion unterzogen. Die Vff. zeigen aus den Zahlen, welche Tyndall selbst als Ergebniss seiner Beobachtungen angegeben hat, die bedeutende Grösse dieser Fehlerquelle. Es ergiebt sich, dass Tyndall's Resultate oft um 30 p. c. differiren, je nachdem derselbe seine Experimentirröhre ganz oder nur zur Hälfte polirt liess.

Es ist für diese Differenz kaum ein anderer Grund als die Vaporhäsion aufzufinden. Dass eine Verdichtung der Dämpfe längs den Wänden stattgefunden, lässt sich auch direct nachweisen, wenn man die Beobachtungen Tyndall's, bei welchen der Dampfdruck direct gemessen wurde, mit jenen vergleicht, bei welchen die Versuchsröhre durch wiederholte Verbindung mit einem gesättigten Dampf enthaltenden Fläschchen mit dem entsprechenden Dampfe gefüllt wurde. Aus den beobachteten Absorptionen kann man auf den Dampfdruck im Füllfläschchen zurückschliessen, und findet z. B. für den Benzoldampf eine Spannung von 2 Atmosphären. Dieser entspricht für die verdampfende Flüssigkeit eine Temperatur von 100°C. Da letztere aber in Wirklichkeit gleich 11° gewesen, muss der Ueberschuss an Dampf von der an den Wänden niedergeschlagenen Flüssigkeit herrühren.

Von derlei Betrachtungen ausgehend und von vielen misslichen Erfahrungen belehrt, stellten die Vff. ihre Methode und Apparate schliesslich in der Art fest, dass Thermosäule und Wärmequelle in ein und demselben Gefässe untergebracht wurden. Luftströmungen sind dadurch unmerklich gemacht, dass die die Strahlung aussendende Fläche von Fall zu Fall von Aussen her mittels eines Dampfstrahles von siedendem Wasser plötzlich auf 100°C. gebracht wird.

Von den Resultaten sei in erster Linie erwähnt, dass die Absorption durch Wasserdampf im Gegensatze zu Tyndall als unmessbar klein gefunden wurde. Die Vff. zeigen, wie der Widerspruch dieses Resultates mit manchen meteorologischen Beobachtungen nur ein scheinbarer ist. Die von Violle am Montblanc angestellten Versuche zeigen nämlich, dass ein Meter der damals am Versuchsorte vorhandenen Luft nur 0,007 p. c. der Gesammtstrahlung absorbirt. Werden die Feuchtigkeitsverhältnisse und die Verschiedenheit der untersuchten Wellenlängen berücksichtigt, so gelangt man auf Grund ganz einfacher Schlüsse zu dem Resultate, dass Violle's Messungen als richtig vorausgesetzt, erst bei einer Schicht von 300 m Länge durch bei 12° gesättigten Wasserdampf jene Absorption der Wärmestrahlung erfolgen kann, welche Tyndall (auch im geringeren Grade Hoorweg) bei 1.22 m Länge findet. Durch diese einfache Rechnung wird natürlich ebenso wie durch die erhaltenen experimentellen Resultate die Ansicht von Magnus zur endlichen, wohl kaum mehr angreifbaren Evidenz gebracht, dass Wasserdampf keine merkliche Absorption ausübt.

Die übrigen in vorliegender Arbeit gelieferten Werthe stimmen in Bezug auf Gase so ziemlich mit den von Tyndall gegebenen überein, was selbstverständlich bei den Dämpfen

nicht der Fall ist. Für Atmosphärendruck ist die Intensität der durch eine Gasschicht von 310 mm Länge gehenden Strahlung, die eintretende = 100 gesetzt, folgende:

Luft	99,8	Kohlensäure . . .	92,3
Kohlenoxyd . . .	93,3	Aethylen	51,8

Es zeigte sich ferner, dass keinerlei einfacher Zusammenhang zwischen Absorption und Druck des angewandten Stoffes auffindbar sei, dass die Absorption selbst für die Strahlung einer Wärmequelle von 100° C. eine auswählende ist. Aus diesem Grunde ist der in vorliegender Abhandlung constatirten Beziehung zwischen Absorption und chemischer Zusammensetzung kein allzu hoher Werth beizulegen. Nachdem nämlich für die Dämpfe durch ein graphisches Verfahren die Absorptionen für gleichen Druck, d. i. für eine gleiche Anzahl von Molekülen ermittelt wurden, zeigte es sich, dass das Absorptionsvermögen der untersuchten Stoffe aus der Fettreihe für die Strahlung einer Wärmequelle von 100° C. sich etwa folgendermassen ordnet:

I. Methylalkohol, Ameisensäure, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Chloroform. II. Aethylalkohol (Essigsäure), Aethyläther, Aethylen. III. Butylalkohol. IV. Amylalkohol. Während die Absorption in einer Reihe annähernd gleich ist, steigt dieselbe rapid mit wachsendem Kohlenstoffgehalte. Anders scheint es jedoch bei Körpern aus anderen Gruppen zu sein; so hat z. B. Benzol trotz seiner 6 C-Atome ein ziemlich kleines Absorptionsvermögen. Ob das eine Folge der anderen Verkettung dieser C-Atome und der dadurch verursachten Modification der Schwingungsweise ist, das zu entscheiden wird nur eine spectrale Untersuchung der verschiedenen Absorptionsverhältnisse im Stande sein. (Wiener Anz. 1880. 135—38. [1.*] Juli.)

N. Flawitzky, Gesetz der *Veränderlichkeit der spec. Wärme* mit der Temperatur. (Z. rusk. chim. obsč. **12**. 12—14. Febr. 1880. [27. Dec. 1879.] Charkow.)

Franz Exner, Theorie des *galvanischen Elementes*. Es wird in derselben zunächst der Nachweis geliefert, dass zwischen Metallen und Flüssigkeiten, insofern keine chemische Reaction stattfindet, ebenso wenig eine elektrische Scheidungskraft besteht, wie zwischen Metallen untereinander. Ferner dass die ganze Wirkung eines galvanischen Elementes ausschliesslich der in demselben stattfindenden chemischen Action zuzuschreiben sei. Es werden von diesem Standpunkte aus die Formeln für die freien Spannungen eines offenen Elementes abgeleitet und mit der Erfahrung verglichen, wobei sich eine vollkommene Uebereinstimmung ergiebt. Dasselbe gilt für die Spannungen in einer geschlossenen Säule. Für die hauptsächlichsten galvanischen Elemente sind ausserdem die Diagramme der Potentialniveaux, wie sie die Beobachtung ergiebt, angegeben. (Wiener Anz. 1880. 143 bis 144. [8.*] Juli.)

J. v. Hepperger, Ueber den Einfluss der *Concentration der Flüssigkeiten auf die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes*. Zuerst wurden die elektromotorischen Kräfte (EMK) mehrerer Daniell'scher Elemente, welche verschieden concentrirte Zinkvitriollösungen enthielten, untersucht. Die EMK wurden aus den gemessenen Stromstärken und Widerständen berechnet. Es ergab sich, dass die Differenzen der EMK je zweier Daniell'scher mit zwei verschiedenen Lösungen gefüllter Elemente genau mit den EMK übereinstimmen, welche J. Moser für die Elemente gefunden hat, welche aus zwei solchen Lösungen zwischen zwei amalgamirten Zinkplatten bestehen. J. Moser hat seine Bestimmungen nach der Compensationsmethode gemacht. — Es wurde ferner eine grössere Zahl von Zinkvitriollösungen und ebenso eine grössere Zahl von Kupfervitriollösungen auf ihr elektromotorisches Verhalten gegen einander untersucht. Bei diesen Untersuchungen wurde das Capillarelektrometer angewendet. Die Resultate dieser Untersuchung können in folgender Weise zusammengefasst werden.

Der Strom geht immer von der weniger dichten zur dichteren Lösung. — Die EMK einer Zinkvitriollösung von 1 p. c. gegen eine solche von 10, 20, 30, 40, 50, 60 p. c. und endlich gegen eine gesättigte (18° C.) ist, resp. 11, 18, 21, 25, 31, 37, 41. Die EMK zwischen zwei verschiedenen Lösungen ist durch die Differenz der ihnen zugehörigen Zahlen in dieser Reihe bestimmt. — Die EMK einer Kupfervitriollösung von 1 p. c. gegen eine solche von 5, 10, 15, 20, 25, 30 p. c. und gegen eine gesättigte ist resp. 13, 18, 21, 24, 26, 27, 29. — Den mitgetheilten Zahlen liegt ein Tausendstel der EMK eines Daniell'schen mit concentrirten Lösungen von Zink- und Kupfervitriol gefüllten Elementes zu Grunde. — Zum Schlusse mag bezüglich des Verhaltens von Lösungen zwischen anderen als den in ihnen enthaltenen Metallen als Beispiel angeführt werden, dass zwischen Quecksilberelektroden eine Zinkvitriollösung von 10 p. c. gegen eine solche von 30 p. c. die EMK = —20, gegen eine von 50 p. c. die EMK = 0 giebt und auch in diesem Falle das Gesetz der Spannungsreihe gilt. (Wien. Anz. 1880. 148—49. [8.*] Juli. Wien, Physikal. Inst.)

G. L. Ciamician, *Spectroskopische Untersuchungen*. Der Vf. gelangte durch das Studium von Verbindungsspectren und der Spectren von 20 Elementen zu folgenden Resultaten:

1. Der Kohlenstoff hat zwei Spectren, eines erster und eines zweiter Ordnung, und schliesst sich daher der allgemeinen Regel, dass jedem Elemente zwei Spectren zukommen, an.

2. Von den Kohlenstoffverbindungen haben blos das Cyan, das Kohlenoxyd und das Acetylen eigene Verbindungsspectren.

3. Die Spectren der Radicale Cyan und Carbonyl stehen in einfacher Beziehung zu den Spectren erster Ordnung ihrer Componenten, und zwar ist die brechbarere Seite des Kohlenoxyd- und Cyanspectrums mit jener des Kohlenstoffspectrums erster Ordnung homolog, andererseits ist die minder brechbare Hälfte des Cyanspectrums mit jener des Stickstoffspectrums erster Ordnung zu vergleichen.

4. Die Spectren zweiter Ordnung des Kohlenstoffes, Bors, Siliciums und Aluminiums sind untereinander homolog, wobei aber zu bemerken ist, dass die minder brechbare Seite der Spectren von Silicium und Aluminium ihre entsprechende in den Spectren der Kohlen und des Bors nicht findet, und mit den minder brechbaren Theilen der Spectren der Elemente der Sauerstoffgruppe vergleichbar ist. Bor, Silicium und Aluminium haben auch Spectren erster Ordnung, die dem Spectrum erster Ordnung der Kohle entsprechen.

5. Die Spectren erster und zweiter Ordnung des Kohlenstoffes und des Magnesiums sind einander vollständig homolog.

6. Die brechbarere Hälfte der untereinander homologen Spectren des Bariums, Strontiums und Calciums ist mit dem Magnesiumspectrum homolog.

7. Die Spectren der Elemente Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur sind untereinander vollständig homolog, und zwar sowohl nach der brechbareren, als auch nach der minder brechbaren Seite.

8. Die Spectren von Phosphor, Arsen und Antimon sind nun in ihren rothen Antheilen mit dem Spectrum des Stickstoffes zu vergleichen, und desgleichen erscheinen nur die minder brechbaren Abschnitte der Spectren der Halogene mit dem Fluorspectrum homolog.

9. Die minder brechbare Seite der Spectren von Silicium, Aluminium, Calcium, Strontium und Barium ist mit jener der Spectren der Elemente der Sauerstoffgruppe homolog, und zwar lassen sich am besten jene Elemente miteinander vergleichen, die eine horizontale Reihe in den Mendelejeff'schen Tabellen bilden, also: Schwefel, Silicium, Aluminium, Calcium; Selen, Strontium und Tellur, Barium.

10. Die brechbarere Seite der Spectren von Chlor, Brom, Jod und Phosphor, Arsen, Antimon ist mit dem brechbareren Theile der Spectren der Elemente der Sauerstoffgruppe homolog, wobei wieder die Elemente Schwefel, Chlor, Phosphor, Selen, Brom, Arsen und Tellur, Jod, Antimon am besten miteinander zu vergleichen sind.

Aus dem eben erwähnten Homologieverhältnisse der Elemente und auf Grundlage der sub 3 angeführten Homologie des Cyan- und Kohlenoxydspectrums mit den Spectren der Componenten kann man die Hypothese aufstellen, dass der Grund der Homologie der Spectren der Elemente in der Art ihrer Zusammensetzung zu suchen sei.

Aus dieser Hypothese liessen sich dann im Einklange mit den Mendelejeff'schen Atomgewichtsregelmässigkeiten folgende Folgerungen ziehen:

Die Spectren der Elemente *Kohlenstoff*, *Bor* und *Magnesium* sind einander vollständig homolog. Die drei genannten Elemente bestehen daher aus gleicher Materie, die sich in verschiedenen Condensationsstufen befindet, welche in der Verschiebung der homologen Linien Ausdruck findet. Die Atomgewichte von Bor und Kohlenstoff stehen einander nahe; Magnesium ist 24 = 2,12.. — Die Spectren von *Silicium* und *Aluminium* sind untereinander homolog, und zwar entspricht die brechbarere Seite dem Spectrum der Kohle, die minder brechbare jenem des Sauerstoffspectrums. Silicium besteht daher aus Kohlenstoff und Sauerstoff, entsprechend dem Atomgewichte 12 + 16 = 28. Das Aluminium enthält den Kohlenstoff in der Form des Bors (vielleicht des Berylliums) und Sauerstoff), wie sein Atomgewicht 27 = 11 + 16 andeutet. — Die Elemente der Gruppe der *Erdalkalimetalle* haben Spectren, deren brechbarer Theil dem Spectrum des Magnesiums und deren minder brechbaren Theil jenem der Spectren der Elemente der Sauerstoffreihe entspricht. Daher bestehen Calcium, Strontium und Barium aus Kohlenstoff in Form des Magnesiums, und Sauerstoff in den Condensationsformen des Schwefels, Selens und Tellurs, entsprechend den Atomgewichten Ca = 24 + 16, Sr = 24 + 4,16, Ba = 24 + 7,16. — Die Elemente der Gruppe des *Sauerstoffes* bestehen alle aus gleicher Materie, die sich in verschiedenen Stadien der Condensation befindet, welche in der Verschiebung der homologen Liniengruppen im Spectrum Ausdruck findet. Die Atomgewichte der Elemente dieser Reihe sind O = 16, S = 16 + 1,16, Se = 16 + 4,16, Te = 16 + 7,16. — Die *Halogene* bestehen alle aus Fluor und Sauerstoff in verschiedenen Formen der Condensation, die Atomgewichte der Elemente dieser Gruppe: Cl = 19 + 16, Br = 19 + 4,16, J = 19 + 7,16 drücken dieselben Beziehungen aus. — Die Spectren der Elemente der *Stickstoffgruppe* sind im minder brechbaren Theile mit jenem des Stickstoffspectrums, im brechbareren Antheile mit jenem der Spectren der Elemente der Sauerstoffgruppe homolog. Dem entsprechend würden die Elemente der Stickstoffgruppe aus Stickstoff und Sauerstoff

in verschiedenen Condensationsstufen bestehen, was auch mit den Atomgewichten N = 14, P = 14 + 16, As = 14 + 4,16, Sb = 14 + 7,16 übereinstimmt. (Wien. Anz. 1880. 138—41. [1.*] Juli.)

Watson Smith, *Verbesserter Ofen zum Erhitzen geschlossener Röhren*. (J. Chem. Soc. **37**. 490—91; C.-Bl. 1880. 402.)

Watson Smith, *Bleibad für Meyer's Apparat zur Bestimmung der Dampfdichte hoch siedender organischer Körper*. (J. Chem. Soc. **37**. 491—93; C.-Bl. 1880. 401.)

2. Allgemeine Chemie.

A. Potilitzin, *Doppelte Zersetzung bei Abwesenheit von Wasser*. Die Versuche betrafen die Bromide des Kaliums, Natriums und Silbers einer-, und Chlorwasserstoffgas andererseits. Bei der Einwirkung des HCl auf die angeführten Bromide wird Wärme latent. Die Reaction beginnt bei NaBr schon bei gewöhnlicher Temperatur und schreitet dann von selbst vorwärts. Bei 300° lässt sich die wechselseitige Zersetzung, sofern äquivalente Mengen gewonnen werden, durch nachstehende Werthe ausdrücken: —RBr + HCl— für NaBr (Mittel von 2 Vers.) 21,93 p. c.; für KBr (Mittel von 4 Vers.) 11,80 p. c.; für AgBr (Mittel von 4 Vers.) 4,25 p. c. Die Procentzahlen drücken die Brommengen aus, die im Verlaufe von 2 × 24 h durch Cl ersetzt wurden und sich auch nach 6 × 24 h nicht änderten. Sie sind umgekehrt proportional dem Atomgewichte der betreffenden Metalle. Es ist dies ein weiteres Beispiel, das der Regel der grössten Arbeit zuwiderläuft. (Z. russk. chim. obsč. **12**. 184—85. 3. April 1880.)

J. W. Brühl, Die *chemische Constitution organischer Körper* in Beziehung zu deren Dichte und ihrem Vermögen *das Licht fortzupflanzen*. Dritter Theil und Nachtrag. (Lieb. Ann. **203**. 255—85 und 363—68.)

H. Sainte-Claire Deville und **Troost**, Ueber die *Dampfdichten des Selens und Tellurs*. Die Vff. haben im Jahre 1863 ihre Resultate hierüber veröffentlicht; sie theilen, da jetzt wieder viel nach dieser Richtung hin gearbeitet wird, die Versuchsdetails ausführlich mit. (C. r. **91**. 83—85. [12.*] Juli.)

Berthelot, *Chemische Stabilität gegen Schallschwingungen*. (Ann. Chim. Phys. [5.] **20**. 265—71; C.-Bl. 1880. 209.)

Berthelot, Ueber die *Bildungswärme der Oxyde des Stickstoffes*. (Ann. Chim. Phys. [5.] **20**. 255—65; C.-Bl. 1880. 321.)

Berthelot, Ueber die *Bildungswärme des Ammoniaks*. (Ann. Chim. Phys. [5.] **20**. 247—55; C.-Bl. 1880. 191.)

Berthelot, Beobachtungen über die *Dampfdichte des Jods*. Man nimmt nach der Gastheorie an, dass die Gase bei einer bestimmten Temperaturerhöhung eine gleiche Zunahme an Gesammtenergie und an lebendiger Kraft erleiden. Diese Annahme erklärt die Beobachtungen der Physiker über die spec. Wärme (Dulong und Petit), über die Ausdehnung durch die Wärme (Gay-Lussac) und über die Zusammendrückung (Mariotte). Aus dem letzteren Gesetze schliesst man weiter, dass die Dichte eines Gases, d. h. das Verhältniss zwischen dem Gewichte eines bestimmten Volumen des Gases und dem Gewichte eines gleichen Volumens Luft, bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur constant ist. Die bis jetzt beobachteten Abweichungen von diesem Gesetze sind auf Störungen zurückgeführt worden. Jene drei Gesetze sind experimentell bis jetzt nur für drei Elemente (Sauerstoff, Wasserstoff, Jod) bewiesen worden; sie bilden die einzige wissenschaftliche Basis, auf welche sich die Bestimmung des Moleculargewichtes und demgemäss die Bestimmung der Atomzahl derselben in der modernen Chemie stützt. Sollten diese drei Gesetze für gewisse Elemente aufhören, richtig zu sein, so würde die Definition der Moleculargewichte und der Zahl ihrer Atome nur noch eine conventionelle Bedeutung haben.

Vf. hat bereits früher (Ann. Chim. Phys. [5.] **9**. 427) darauf hingewiesen, dass die Versuche von Kundt und Warburg über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles im Quecksilberdampfe unvereinbar sind mit dem Gesammtinhalte jener drei Gesetze. Die Beobachtungen von Meyer über die Abnahme der Dampfdichte des Jods und der anderen Halogene bei gleichem Drucke aber steigender Temperatur stehen in noch grösserem Widerspruche damit. Diese Versuche sind von Troost für constante Temperatur und abnehmenden Druck bestätigt worden (S. 561). Hiernach übersteigt die Aenderung der lebendigen Kraft der Moleküle des Joddampfes unter dem Einflusse sehr hoher Temperaturen oder sehr schwachem Drucke die für die Luft unter gleichen Bedingungen beobachteten Veränderungen bedeutend. Die Gesetze von Gay-Lussac und Mariotte, welche experimentell nur für O, H und N bewiesen sind, sind also für die Halogene nicht mehr gültig. Vf. erinnert ferner daran, dass das Gesetz der spec. Wärme für diese Gruppe auch nicht mehr anwendbar ist; denn die spec. Wärme des Chlors und Bromdampfes übersteigen um $^1/_4$ die der anderen einfachen Gase, und zwar bei Temperaturen zwischen 0° und 200°, bei denen also eine Dissociation noch nicht Platz greifen kann. Es folgt also hieraus, dass die Zunahme der Gesammtenergie der Halogene mit der Temperatur

die der drei einfachen Gase O, H und N ebenso übersteigt, wie die der lebendigen Kraft: diese beiden Arten von Wirkungen sind also correlativ. Uebrigens ist die Zunahme der lebendigen Kraft ebenso progressiv, wie die Abnahme der Dichte, und es ist demnach, wie schon TROOST (a. a. O.) richtig bemerkt, nicht gestattet, daraus irgend welche Schlüsse auf die Zahl der Atome im Molekül zu ziehen. Ein derartiges Raisonnement wird für das Moleculargewicht des Jods bei hoher Temperatur und niederem Drucke durchaus arbiträr, und es bleibt demnach nur noch ein einziges Gesetz als absolut und universell gültig übrig: nämlich die Unveränderlichkeit der Gewichtsverhältnisse, in denen sich die Elemente untereinander verbinden, d. h. die Bedeutung des Begriffes Aequivalent. Dies ist heutzutage die einzige unerschütterliche Grundlage der Chemie. (C. r. **91.** [12.*] Juli.)

Berthelot, Ueber die *Bildungswärme der Cyanwasserstoffsäure und der Cyanide.* Im Jahre 1871 hat der Vf. die Bildungswärme der Cyanwasserstoffsäure und der wichtigsten Cyanide bestimmt (Ann. Chim. Phys. [5.] **5.** 433). Die Bildungswärmen sind aus Beobachtungen abgeleitet worden, die sich einerseits auf die Umwandlung der Cyanwasserstoffsäure in Ameisensäure und Ammoniak, andererseits auf die Umwandlung des Chlorcyans in Kohlensäure, HCl und NH_3 stützten. Die Bildungswärme des NH_3 wurde damals der allgemeinen Ansicht gemäss = +35,15 cal (H_3N gelöst) angenommen. Da diese Zahl den neueren Beobachtungen entsprechend auf +21,0 reducirt werden muss, so wird es nöthig, die aus ihr abgeleiteten Bildungswärmen des Cyans und der Cyanide um die Differenz 35,15 —21,0, also 14,15, zu vermindern. Man hat also speciell für die Cyanwasserstoffsäure:

C_2 + N + H = C_2NH absorbirt: —8,4 —14,15 = —22,55 flüssig, und —28,25 Gas.

Diese Zahlen sind aus der Umwandlung der Cyanwasserstoffsäure in Blausäure und Ammoniak, combinirt mit fünf anderen Daten, abgeleitet.

Der Vf. hat noch eine andere Reaction als Ausgangspunkt genommen, nämlich die Umwandlung des Cyanquecksilbers durch Chlorgas, mit nachfolgender Einwirkung von verdünnter Kalilauge und Chlorwasserstoff; diese Umwandlung wurde derart bewirkt, dass man als Endproducte Kohlensäure, Chlorammonium, Quecksilberchlorid und Chlorkalium erhielt, wobei 10 bis 12 thermische Daten in Rechnung zu ziehen sind. Man erhält demnach unter Anwendung obiger Concentration:

C_2 + N + H = C_2NH absorbirt: —10,1—14,15 = —24,25 flüssig; und —30,0 fest.

Bevor jedoch diese Zahlen als richtig angenommen werden können, hat es Vf. für nöthig erachtet, die Bildungswärme der Cyanwasserstoffsäure durch andere Versuche zu bestimmen, welche völlig unabhängig von der Bildungswärme des Ammoniaks sind, und bei denen die Zahl der Hülfsdaten so viel als möglich reducirt ist. Vf. ist dazu gelangt, indem er durch Detonation ein Gemenge von HCy und O in seiner calorimetrischen Bombe verbrannte:

$$C_2HN + O_5 = C_2O_4 + N + HO.$$

Hier kommen blos drei Zahlen in Betracht: die Verbrennungswärme des Kohlenstoffes, des Wasserstoffes und der Cyanwasserstoffsäure. Man brachte zu diesem Zwecke reine flüssige Cyanwasserstoffsäure, durch Destillation erhalten, in kleine Kölbchen von dünnem Glase in Mengen zwischen 0,140 und 0,150 g. Nachdem man ein solches Kölbchen in die Bombe gebracht, füllte man diese mit O, verschloss die Oeffnung, zerbrach das Kölbchen, setzte die Bombe in das Calorimeter und bewirkte, nachdem die Temperatur sich ausgeglichen hatte, die Detonation. Hierauf wurde der Gang des Thermometers beobachtet, das Gas mit der Quecksilberpumpe extrahirt, durch Kali- und Trockenröhren geleitet und die Bombe völlig gereinigt, indem man sie zu wiederholten Malen mit reiner trockner Luft füllte, die ebenfalls durch jene Röhren geleitet wurde, um die Gesammtmenge der Kohlensäure zu bestimmen, was als Controle für die Verbrennung diente. Besondere Bestimmungen haben gezeigt, dass die Menge der Nitroverbindungen, welche hierbei entstehen könnten, zu vernachlässigen ist, dass aber immer eine kleine Menge HCy der Verbrennung entschlüpfte. Diese wurde jedesmal durch Kali bestimmt; sie blieb zwischen 0,1 und 1 p. c. und wurde abgezogen. Auf Grund dieser Daten konnte nun die entwickelte Wärme auf zweierlei Weise berechnet werden; entweder indem man sie auf das Gewicht der verbrannten HCy oder auf das der entstandenen CO_2 bezog. Hierbei wurde die Wärme, welche durch Condensation von Wasserdampf in der Bombe absorbirt wurde, in Rechnung gezogen und die erhaltenen Zahlen um +0,4 vergrössert, weil die Detonation unter constantem Volumen erfolgte. Die folgenden Zahlen beziehen sich also auf constanten Druck und auf C_2NH = 27 g, und zwar ist I. bezogen auf das Gewicht der verbrannten HCy, und II. auf das der entstandenen CO_2.

						Mittel
I :	158,9	160,0	154,2	159,0	160,1	158,4
II :	163,4	161,3	155,6	160,4	160,3	160,2.

Vf. will das Mittel beider Zahlen, also 159,3, annehmen. Diese Zahl ist grösser als die Summe der Verbrennungswärmen der C und des H in der HCy, denn

C_2 (Diamant) + O_4 = C_2O_4	. . . . . .	+94,0
H + O = HO (flüssig)	. . . .	+34,5
	Summa	128,5.

und es berechnet sich demnach die Bildungswärme der Cyanwasserstoffsäure aus den Elementen gleich +128,5 — 159,3 = —30,2, welcher Werth sehr wenig von den obigen —28,25 und —30,2 abweicht. Vf. nimmt deshalb das Mittel der drei Zahlen = —29,5 als die wahre Bildungswärme der HCy an:

C_2 (Diamant) + H + N = C_2HN Gas, absorbirt . . . —29,5.

Auf Grund dieser Zahl erhält man durch Umrechnung früher erhaltener Resultate folgende Tabelle:

Composanten	Verbindung	Wärmetönung, wenn die Verbindung ist: gasförmig	flüssig	fest	gelöst
C_2 (Diamant) + N .	C_2N	—37,3	—	—	— 33,9
C_4 + N_2 . . .	C_4N_2	—74,6	—	—	— 67,5
C_2 (Diamant) + N + H	C_2HN	—29,5	—23,8	—	— 23,4
Cy + H . . .	CyH	+ 7,8	+13,5	—	+ 10,5 (Cy gel.)
C_2 (Diamant) + N + Cl	C_2NCl	—35,7	—27,8	—	—
Cy gasf. + Cl . .	CyCl	+ 1,6	+ 9,9	—	—
C_2 (Diamant) + N + J fest	C_2NJ	—	—	— 38,5	— 41,3
Cy gasf. + J gasf. .	CyJ	—	—	+ 4,2	—
Cy gasf. + J fest .	CyJ	—	—	— 1,2	—
C_2 (Diamant) + N_2 + H_4	C_2NH,NH_3	—	—	+ 3,2	1,2
Cy + N + H_4 . .	CyNH_4	—	—	+ 40,5	— 36,1
CyH gasf. + NH_3 gasf.	CyHNH_3	—	—	+ 20,5	—
CyH gel. + NH_3 gel. .	CyH,NH_3	—	—	—	+ 1,3
C_2 (Diamant) + N + K	C_2NK	—	—	+ 30,3	+ 27,4
Cy + K . . .	CyK	—	—	+ 67,6	+ 64,7
CyH gel. + KO gel. .	CyK	—	—	—	+ 3,0
Cy + Na . . .	CyNa	—	—	—	+ 60,1
CyH gel. + NaO gel. .	CyNa	—	—	—	+ 2,9
C_2 (Diamant) + N + Hg	C_2NHg	—	—	— 25,6	— 27,1
Cy gasf. + Hg flüss.	CyHg	—	—	+ 11,7	+ 10,2
Cy gasf. + Hg gasf. .	CyHg	—	—	+ 19,4	+ 17,9
CyH gel. + HgO gefällt	CyHg	—	—	—	+ 15,5
C_2 (Diamant) + N + Ag	C_2NAg	—	—	— 34,0	—
Cy + Ag . . .	CyAg	—	—	+ 3,3	—
CyH gel. + AgO gef.	CyAg	—	—	—	+ 20,9
C_2 (Diam.) + N + K + O_2	C_2NKO_2	—	—	+102,3	+ 97,1
CyK + O_2	CyKO_2	—	—	+ 72,0	+ 69,7
3HCy gel. + FeO gef.	CyFeH_2	—	—	—	+ 12,3
Fe + H_2 + 3Cy . .	CyFeH_2	—	—	—	+ 53,6
3HCy gel. + 2KO gel. + FeO gel. . . .	Cy_3FeK_2	—	—	—	+ 39,3
Fe + K_2 + Cy_3 . .	Cy_3FeK_2	—	—	+183,6	+186,3 (KCy gel.)
9CyH gel. + 3FeO gef. + 2Fe_2O_3 gef. . .	Cy_9Fe_7	—	—	+ 24,9	—
Fe_7 + Cy_9 . . .	Cy_9Fe_7	—	—	+278,0	—
HgCy + KCy . .	HgCy,KCy	—	—	+ 8,3	—
AgCy + KCy . .	AgCy,KCy	—	—	+ 11,2	—

(C. r. **91.** 79—83. [12.*] Juli.)

Berthelot, *Thermische Untersuchungen über die organischen Basen.* Vf. hat die Verbrennungswärme des Aethylamins (von Kahlbaum) und Trimethylamins (von Vincent bestimmt.

1. *Aethylamin.* Das Verfahren war dasselbe wie bei der Cyanwasserstoffsäure (S. 581).

Bei der Detonation entstand keine HCy und nur sehr geringe Spuren salpetriger Verbindungen. Vier Versuche nach der Gleichung:

$$C_4H_7N + O_{15} = 2C_2O_4 + 7HO + N$$

gaben im Mittel: nach dem Anfangsgew. der Base 407,2, nach dem Gewichte der entstandenen Kohlensäure 409,3. Das Mittel beider Zahlen 408,5 muss für constanten Druck um 1,2 vermehrt werden, was 409,7 ergiebt. Diese Zahl ist mit einem Fehler = 4 cal behaftet, welcher sich in den folgenden Ableitungen wiederfindet:

C_4 (Diamant) $+ H_7 + N = C_4H_7N$ Gas	$+ 19{,}8$
$C_4 + H_4 + NH_3 = C_4H_7N$ Gas	$+ 7{,}6$
$C_4 + NH_3 = C_4H_7$ Gas	$+ 23{,}0$
$C_4H_4(H_2O_2)$ Gas $+ NH_3$ Gas $= C_4H_7N$ Gas $+ H_2O_2$ Gas	$+ 6{,}1$

Die *Lösungswärme* des Aethylamins (2,555 g und 2,415 g in 400 g Wasser) wurde für C_4H_7N (45 g) gefunden im Mittel = + 12,91, also $1^1|_2$ mal so gross als die des Ammoniaks Endlich fand man für die Bildung der Salze:

C_4H_7N (1 Aeq. = 7 l)	+ HCl (1 Aeq. = 2 l) . . .	$+ 13{,}2$
„ „	$+ C_4H_4O_4$ „ . . .	$+ 12{,}9$
„ „	$+ SO_4H$ „ . . .	$+ 15{,}2$

Mittelzahlen zwischen Kali und Ammoniak.

2. *Trimethylamin.* Drei Versuche in der Bombe ergaben nach

$$C_6H_9N + O_{24} = 3C_2O_4 + 9HO + N$$

für C_6H_9N (59 g) im Mittel + 590,3 bezogen auf das Anfangsgewicht der Base und 591,7 bezogen auf das Endgewicht der CO_2; Mittel aus beiden 590,5, oder für constanten Druck 592,0 mit einer Fehlergrenze von + 6, welche auch für die folgenden Ableitungen gilt:

C_6 (Diamant) $+ H_9 + N = C_6H_9N$ Gas	$+ 9{,}5$
$C_6 + H_6 + NH_3 = C_6H_9N =$	$+ 2{,}7$
$3C_2H_2(H_2O_2)$ Gas $+ NH_3 = (C_2H_2)_3NH_3 + 3H_2O_2$Gas	$- 7{,}3 \times 3.$

Die Lösungswärme (im Mittel 4,870 g in 400 g Wasser) wurde für C_6H_9N (59 g) + 270 H_2O_2 = + 12,90 cal gefunden. Aus dieser und der vorigen Zahl für das Aethylamin ergiebt sich eine grosse Affinität für das Wasser, was noch besser aus folgenden Bestimmungen der Verdünnungswärme erhellt. Eine bei 19° gesättigte Lösung enthielt 409,6 g Base im Liter oder 478 g im kg; die Dichte = 0,858 bei 16°. Sie entspricht der Formel C_6H_9N + 7,17 HO. Verdünnt mit dem dreissigfachen Gewichte Wasser entwickelt sie + 3,89 cal bei 19°.

(C_6H_9N + 7,50 HO)	verdünnt bis 250 H_2O_2	$+ 3{,}85$
(C_6H_9N + 23, 7 HO)	„ „	$+ 1{,}44$
(C_6H_9N + 54 HO)	„ „	$+ 0{,}41$
(C_6H_9N + 105 HO)	„ „	$+ 0{,}14$
(C_6H_9N + 210 HO)	„ „	$+ 0{,}00$

Man sieht, dass C_6H_9N bei der Verbindung mit 7,17 HO entw.: + 9,0 cal. Ammoniak dagegen (NH_3 + 7 HO) entwickelt bei weiterer Verdünnung nur + 0,32 und (NH_3 + 19 HO) nur + 0,02. Letzteres besitzt also in meist geringerem Grade als das Trimethylamin die Neigung zur Bildung von Hydraten.

Für die Bildung der Salze fand man bei 21°:

C_6H_9N (1 Aeq. = 5 l)	+ HCl (1 Aeq. = 2 l) . . .	$+ 8{,}9$
„ „	$+ C_4H_4O_4$ „ . . .	$+ 8{,}3$
„ „	$+ SO_4H$ „ . . .	$+ 10{,}9$

Zur Controle durch Wechselzersetzung:

C_6H_9N (1 Aeq. = 2 l) + KCl (1 Aeq. = 2 l) . . .	$+ 4{,}40$	N—N' = 4,7.
KO (1 Aeq. = 2 l) + C_6H_9N,HCl (1 Aeq. = 2 l) . .	$+ 0{,}28$	

Die durch Verbindung von Kali mit HCl entw. Wärme übersteigt also die durch Trimethylamin entwickelte um + 4,7 cal, woraus sich für die Verbindung der letzteren (gelöst) mit HCl ergiebt: + 9,0, übereinstimmend mit den obigen. Man muss hiernach annehmen, dass das Kali das Trimethylamin aus dessen Salzen vollständig verdrängt. Gleichwohl scheint eine gewisse Theilung stattzufinden. — Vf. fand ferner:

C_6H_9N (1 Aeq. = 2 l) + NH_3,HCl (1 Aeq. = 2 l) .	$- 2{,}33$	N—N' = + 3,50,
NH_3 (1 Aeq. = 2 l) + C_6H_9N,HCl (1 Aeq. = 2 l) .	$+ 1{,}17$	

woraus sich für die Neutralisationswärme des Trimethylamins durch Salzsäure ergiebt: + 8,95. — Die drei Werthe 8,9, 9,0 und 8,95 sind übereinstimmend. Sie sind um fast

$^1/_3$ kleiner als die für die Neutralisationswärme des Kalis und selbst des Ammoniaks durch die entsprechenden Säuren und nähern sich der Neutralisationswärme des Oxyammoniaks (Hydroxylamins) und Anilins. — Man hat ferner

C_6H_9N (8 l) + C_2O_4 (26 l) entw. . . . . +4,4
C_6H_9N,HCl (2 l) + CO_3Na (2 l) . . . . —1,17

Die letztere Zahl giebt die Umwandlungswärme des Chlorhydrates in Chlornatrium, indem die starke Base die starke Säure nimmt wie beim NH_4Cl und NaCl. Fasst man die ganze Reaction in's Auge, so folgt CO_2 gelöst + C_6H_9N gelöst entw. +4,1 mit 4 l Wasser; mit 17 l ergab der Versuch eine kleinere Zahl, woraus sich eine graduelle Dissociation des Carbonates in der Lösung ergiebt, gerade wie beim Ammoniak.

3. *Chlorhydrat des Trimethylamins.* Die Bildungswärme desselben im gelösten Zustande ist oben angegeben. Um daraus die für den festen Zustand abzuleiten, wurde die Lösungswärme des Salzes bestimmt, indem man 10 g in 500 g Wasser bei 18° löste. Es trat eine Abkühlung ein, welche —0,50 cal für C_6H_9N,HCl = 95,5 g entsprach. Hiernach:

C_6H_9N Gas + HCl Gas = C_6H_9N,HCl fest . . . . . . +39,8.

(Hierbei ist jedoch zu beachten, dass das Trimethylamin sehr hygroskopisch ist).

4. *Theilung einer Säure zwischen Trimethylamin und Ammoniak.* Nach oben absorbiren 1 Aeq. Trimethylamin und 1 Aeq. NH_4Cl —2,33, während 1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. salzs. Trimethylamin entw. +1,17. Da die totale Verdrängung des Trimethylamins durch NH_3 +3,50 verlangen würde, so ergiebt sich, dass etwa nur $^1/_3$ verdrängt ist und zwar mit Wärmeentwickelung; aber man sieht zugleich, dass $^2/_3$ des Ammoniaks durch Trimethylamin verdrängt sind und zwar unter Wärmeabsorption: die beiden Basen theilen sich also in die Säure. Diese Wärmeabsorption resultirt aus der partiellen Dissociation der Hydrate des Trimethylamins, welche bis zu einer gewissen Grenze fortschreitet und die Bildung von wasserfreiem salzs. Trimethylamin veranlasst, welches zugleich mit seinen Hydraten in der Lösung existirt. Das Verhältniss der Theilung der Säure variirt mit der relativen Menge derselben. Z. B.

C_6H_9N,HCl (1 Aeq. = 2 l) + NH_3 (1 Aeq. = 1 l) bei 21,5 . . +1,62,

was etwa einer Theilung zur Hälfte entspricht. Wenn das Trimethylamin wasserfrei wäre, so müsste es alle Säure nehmen, denn:

C_6H_9N Gas + HCl (1 Aeq. = 4 l) . . . . . +21,9
NH_3 Gas + HCl (1 Aeq. = 4 l) . . . . . +21,3

umgekehrt müsste das Trimethylaminhydrat durch Ammoniak völlig verdrängt werden, weil es seine Hydratationswärme verloren hat.

Infolge der Entstehung dissociirter Hydrate der beiden Basen und ihrer Chlorhydrate bildet sich zwischen ihnen ein Gleichgewicht, welches selbst berechnet werden könnte, wenn man genau den Dissociationsgrad dieser Verbindungen wüsste.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich also das Uebergewicht des wasserfreien Trimethylamins über das Ammoniak, dagegen das Uebergewicht des letzteren über das Hydrat des ersteren. (C. r. **91.** 139—45. [19.*] Juli.)

4. Organische Chemie.

I. Gustavson, *Theorie der Einwirkung von Chloraluminium und Bromaluminium auf manche Kohlenstoffverbindungen* (s. S. 166.) 1. Manche zusammengesetzten Aether verbinden sich mit Al_2Cl_6 und Al_2Br_6. Vf. untersuchte näher die Eigenschaften einer hierhergehörigen Verbindung, des Benzoësäureäthylätherchloraluminiums $C_6H_5COOC_2H_5.Al_2Cl_6$. Die krystallisirte Verbindung zersetzt sich mit Wasser unter Abspaltung des ursprünglichen Esters. Sie löst sich leicht in Benzol, und es wird diese Lösung von Brom nur wenig angegriffen. 2. Auf die Bromüre ungesättigter Kohlenwasserstoffe wirkt Al_2Br_6 in einer Weise ein, die ersichtlich ist aus der Reaction zwischen Al_2Br_6 und C_2H_3Br, wobei sich BrH und eine Verbindung bildet, der wahrscheinlich die Formel $Al_2Br_6C_8H_{14}$ zukommt. 3. Al_2Br_6 verbindet sich mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen; es wurden so Verbindungen mit Amylen, Terpentinöl etc. erhalten. 4. Al_2Br_6 wirkt in manchen Fällen gewissermassen katalytisch. So wirkt beispielsweise die Anwesenheit geringer Mengen von Al_2Br_6 auf Isobutylbromüre (ähnlich auf Aethylidenchlorid und manche Kohlenwasserstoffe) mit Brom in der Weise ein, dass daraus $C_2H_3BrCl_2$, $C_2H_3Br_2Cl$ und $C_2H_2Br_3Cl$ entsteht. Diese Reaction kann z. Th. aus den sub 2 und 3 angeführten erklärt werden und aus der Fähigkeit des Broms, Al_2Br_6 bezügliche Verbindungen wieder auszuscheiden, so dass das Al_2Br_6 immer wieder mit neuen Mengen der ursprünglichen Verbindung in Reaction treten kann. (Z. rusk. chim. obsč. **12.** 1—2. Febr. 1880. [21. Decbr. 1879.] Charkow.)

Hans Jahn, Studien über die *Zersetzung einfacher organischer Verbindungen durch*

Zinkstaub. Es wurde zunächst durch die Zersetzung des Aethers in Aethylen und Wasserstoff nachgewiesen, dass der Zinkstaub auf Alkohole und analoge Verbindungen vorwiegend wasserentziehend wirkt, insofern bei einfacher Reduction aus dem Aether Butan (Diäthyl) oder Butylen hätten entstehen müssen. Weitere Versuche mit Säuren und einigen Derivaten derselben (Essigsäure, Essigsäureanhydrid Aethylacetat, Aceton, Buttersäure, Butyron) erwiesen, dass die Säuren unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser das ihnen entsprechende Keton liefern. Diese Ketone erleiden unter der Einwirkung des erhitzten Zinkstaubes eine zweifache Zersetzung, einerseits zerfallen sie vollständig — Aceton in Acetylen, Kohlenoxyd und Wasserstoff, Butyron in Propylen, Kohlenoxyd und Wasserstoff — andererseits erleiden sie eine Reduction, was speciell durch die Entstehung des Propylens aus Aceton nachgewiesen wurde. Bei der festen Bindung des Sauerstoffes in der CO-Gruppe schien es geboten, diese Reduction nicht dem Zinkstaub, sondern dem von der Spaltung des Moleküles herrührenden nascirenden Wasserstoff zuzuschreiben. Es würde demnach aus Aceton zunächst Isopropylalkohol entstehen, der, wie früher beschriebene Versuche bewiesen haben, bei der Einwirkung des Zinkstaubes Propylen liefert. Aus Estern entsteht neben dem Keton das der in dem ersten enthaltenen Alkylgruppe entsprechende Olefin. So entstand aus Aethylacetat neben Aceton, Kohlenoxyd und Wasserstoff, Aethylen. (Wien. Anz. 1880, 160. [15.*] Juli. Wien, Ludwig's Labor.)

Br. Radziszewski, Ueber *Phosphorescenz organischer und organisirter Körper*. (Lieb. Ann. **203**. 305—36.)

W. Suida, Ueber die *Einwirkung von Quecksilberäthyl auf Jodide von Kohlenwasserstoffen*. Vor vielen Jahren versuchte Prof. E. Ludwig durch Einwirkung von Quecksilberäthyl auf Allyljodid die Synthese eines Amylens und beobachtete, dass diese Verbindungen sehr glatt auf einander einwirken; die Arbeit wurde unterbrochen, weil A. Würtz bald darauf mittheilte, dass aus Zinkäthyl und Jodallyl neben anderen Producten auch ein Amylen erhalten wird. Dr. Suida hat das Studium der Reaction von Quecksilberäthyl auf Allyljodid wieder aufgenommen und gefunden, dass sich diese zwei Körper bei 120° glatt zersetzen nach der Gleichung:

$$2C_3H_5J + Hg(C_2H_5)_2 = C_6H_{10} + HgC_2H_5J + C_2H_5J.$$

Ausser Diallyl, Quecksilberäthyljodid und Aethyljodid konnte kein Reactionsproduct nachgewiesen werden.

Erhitzt man Jodoform mit Quecksilberäthyl in zugeschmolzenen Röhren auf 120° einen Tag lang, oder erhitzt man beide Körner im Paraffinbade langsam auf 70° bis 120° C., so wirken sie aufeinander ein, und es treten als Reactionsproducte Aethylen, Acetylen, Jodäthyl und Quecksilberäthyljodid auf infolge zweier neben einander verlaufender Processe:

$$\text{I. } 2CHJ_3 + 3Hg(C_2H_5)_2 = 3HgC_2H_5J + 3C_2H_5J + C_2H_2$$
$$\text{II. } 2CHJ_3 + 4Hg(C_2H_5)_2 = 4HgC_2H_5J + 2C_2H_5J + 3C_2H_4$$

Es liegt die Vermuthung nahe, dass die glatte Reaction des Quecksilberäthyls auf die Jodide der Kohlenwasserstoffe sich wird verallgemeinern lassen, wodurch die Synthese von Kohlenwasserstoffen nach folgender allgemeiner Gleichung ermöglicht würde:

$$xHg(C_2H_5)_2 - 2R_xJ_x = R_{2x} + xC_2H_5I + xHgC_2H_5I.$$

In dieser Gleichung bedeutet R einen ungesättigten Kohlenwasserstoff mit x-freien Verbindungseinheiten. (Wien. Anz. 1880. 160—61. [15.*] Juli. Wien. Ludwig's Labor.)

Julius Thomsen, Ueber *Constitution isomerer Kohlenwasserstoffe*. Isomerie in der Gruppe der Kohlenwasserstoffe kann nach der üblichen Theorie derselben aus zwei Ursachen entspringen, erstens aus einer verschiedenen Gruppirung der Kohlenstoffatome und zweitens aus einer ungleichen Bindung derselben. In der Gruppe der *Paraffine* ist nur die erste Art von Isomerie möglich, indem alle Kohlenstoffatome sich gegenseitig nur mit einer Valenz binden, und Isomerien entstehen nur dann, wenn Kohlenstoffatome von mehr als zwei anderen derartigen Atomen gebunden werden; die Anzahl der einfach gebundenen Kohlenstoffpaare, oder der einfachen Valenzen in den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} ist demnach stets n—1. In der Gruppe der *Olefine* kann aber bekanntlich auch die zweite Art von Isomerie eintreten, indem der Kohlenwasserstoff C_nH_{2n} entweder n-einfache Bindungen oder n—2-einfache und eine doppelte Bindung enthalten kann (wir werden nämlich hier stets die Kohlenwasserstoffe als gesättigte Verbindungen ansehen); in dem ersten Falle bilden die Kohlenstoffatome eine offene, im zweiten Falle eine geschlossene Kette, z. B. —c = c— und —c—c—c—. Wie die Olefine, verhalten sich bekanntlich alle wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffe, die Homologen des *Acetylens*, das *Benzol* etc.

Vf. wird nun untersuchen, in wiefern die von ihm in einer vorhergehenden Mittheilung entwickelte Theorie der Wärmetönung bei der Bildung der Kohlenwasserstoffe aus ihren Elementen zur Feststellung der Constitution isomerer Kohlenwasserstoffe beitragen kann. Nach der entwickelten Theorie wird die Wärmetönung bei der Bildung eines Kohlenwasser-

stoffes C_nH_{2m} aus Kohlenstoff und gasförmigen Wasserstoff bei constantem Volumen durch die Formel:

$$(C_n, H_{2m}) = -nd + 2mq + xv + yv_2 + zv_3$$

ausgedrückt, indem d die Dissociationswärme des Kohlenstoffes bezeichnet, d. h. diejenige Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 12 Gewichtseinheiten (1 Atom) Kohlenstoff in den gasförmigen dissociirten Zustand zu versetzen; 2q bezeichnet die Wärmemenge bei der Verbindung von einem Molekül Wasserstoff mit einem gasförmigen Kohlenstoffatome, x, y und z die Anzahl der einfachen, doppelten und dreifachen Bindungen. Die in der genannten Mittheilung besprochenen Versuche haben folgende Werthe gegeben:

$$d = 39200\,c + \alpha;\ q = 14687\,c + {}^1/_4\alpha;\ v_1 = 14805\,c + {}^1/_2\alpha;\ v_2 = 15033\,c + \alpha;$$
$$v_3 = 688\,c + {}^3/_2\alpha.$$

α ist eine constante Grösse, deren Coëfficienten sich gegenseitig aufheben und deshalb aus der Hauptformel verschwinden. Da q, v_1 und v_2 fast denselben Werth haben, und da v_3 verschwindend klein ist, kann man approximativ die numerischen Werthe für q, v_1 und v_2 gleich gross setzen und zugleich v_3 als Null annehmen; man erhält dann nur 2 Constanten, nämlich: d = 38900 c; r = q = v_1 = v_2 = 14570 c; v_3 = 0; indem r den gemeinschaftlichen Werth von q, v_1 und v_2 bezeichnet. Es wird alsdann:

$$(C_n, H_{2m}) = -n.38900 + (2m + x + y)\,14570\ \text{cal}.$$

Für die *Paraffine* wird alsdann die Bildungswärme

$$(C_n, H_{2n+2}) = n.4810\,c + 14570\,c,$$

d. h. für CH_4 19380 cal (gef. 19570 cal); für C_2H_6 24190 cal (gef. 24510 cal; für C_3H_8 29000 cal (gef. 29950 cal).

In den *Olefinen* können die Kohlenstoffatome in verschiedener Art gebunden sein; denn für die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} kann man entweder n-einfache, oder n—1-einfache und eine doppelte Bindung haben; dieses giebt für die beiden Gruppen von isomeren Körpern die Bildungswärme:

$$(C_n, H_{2n}) = \begin{cases} -\,nd + 2nr + nv_1 & = n.4810\,c \\ -\,nd + 2nr + (n-2)v_1 + v_2 & = n.4810 - 14570\,c, \end{cases}$$

d. h. um 14570 cal verschieden. Für Propylen wird die Bildungswärme, indem n = 3 ist, entweder +14430 cal oder —150 cal.

Nun giebt nach des Vf's. besprochenen Versuchen das aus Isopropyljodid mittels alkoholischer Kalilösung dargestellte Propylen eine Bildungswärme von (C_3, H_6) = 400 c.; die Constitution dieses Kohlenwasserstoffes ist demnach wie gewöhnlich angenommen.

— c = c — c und nicht — c — c — c —;

denn der letzten Formel würden +14430 cal entsprechen.

Für die *Acetylene* tritt eben derselbe Unterschied zwischen den isomeren Verbindungen hervor, wenn diese verschiedenartige Bindungen enthalten. Drei Fälle sind möglich, nämlich:

$$(C_n, H_{2n-2}) = \begin{cases} -\,nd + (2n-2)r + (n-1)v_1 + v_2 \\ -\,nd + (2n-2)r + (n-3)v_1 + 2v_2 \\ -\,nd + (2n-2)r + (n-2)v_1 + v_3, \end{cases}$$

je nachdem die Bindung ist, z. B. für n = 3, in folgender Art:

— c = c — c — oder c = c = c oder c ≡ c — c

geschieht. Für die drei isomeren Kohlenwasterstoffe C_3H_4 wäre demnach die Bildungswärme:

$$(C_3, H_4) = \begin{cases} 3.4810\ \text{cal} - 29140\ \text{cal} \\ 3.4810\ \text{cal} - 43710\ \text{cal} \\ 3.4810\ \text{cal} - 58280\ \text{cal}, \end{cases}$$

d. h. entweder —14710 cal oder —29283 cal oder —43856 cal. Die Unterschiede in der Bildungswärme der isomeren Körper sind demnach hinlänglich gross zur Entscheidung der Frage über die Constitution. Vf. hat das *Allylen* noch nicht untersucht; BERTHELOT's Versuch giebt für die eine Modification —38320 cal; falls der Versuch hinlänglich genau gewesen ist, hat BERTHELOT mit der dritten Modification gearbeitet; Verf. wird die Sache später untersuchen.

Die Isomeren des *Benzols* lassen sich in neun Hauptgruppen einordnen, je nach der Anzahl der ein-, zwei- und dreifachen Bindungen. Die Bildungswärme dieser Verbindungen enthält erstens den gemeinschaftlichen Theil — 6d + 6r, zweitens die Wärmetönung der

lung, nämlich (x + y)r, indem x und y die Anzahl der einfachen und doppelten Bin-
;en bezeichnet; der dreifachen Bindung entspricht nämlich die Wärmetönung Null.
In der folgenden Tafel sind diese 9 Gruppen durch ihre Bindungen angegeben, indem
; Anzahl der dreifachen Bindungen bezeichnet, und die Wärmetönung der Bindung der
lenstoffatome ist jeder Gruppe beigefügt.

y+z	x	y	z	(x+y) r	x+y+z	x	y	z	(x+y) r
5	1	4	—	5r	7	5	2	—	7r
5	2	2	1	4r	7	6	—	1	6r
5	3	—	2	3r	8	7	1	—	8r
5	3	3	—	6r	9	9	—	—	9r
5	4	1	1	5r					

} ersten Gruppen enthalten offene Ketten, indem die Anzahl der Bindungen nur 5
gt, die 7 letzten enthalten geschlossene Ketten. Unter allen 10 Gruppen kann für
Benzol nur die vierte und die zehnte Gruppirung gültig sein, wenn nur die bekannten
nerien C_6H_4xy möglich sind, d. h. entweder 3 einfache und 3 zweifache, oder 9 ein-
Bindungen. Die Bildungswärme dieser beiden Gruppen differirt um 3r, d. h. um
cal, und die Bildungswärme des Benzols würde sein

bei 3 ein- und 3 zweifachen Bindungen —58560 cal
bei 9 einfachen Bindungen dagegen —14850 cal.

)er Unterschied ist sehr gross und lässt sich leicht beobachten; die bisherigen Unter-
ngen scheinen für die letztere Annahme, 9 einfache Bindungen der 6 Kohlenstoffatome
rechen; Vf. wird die Frage bald näher untersuchen.
ius dem Entwickelten geht hervor, dass, insofern die von dem Vf. entwickelte Theorie
en Resultaten mit den Thatsachen in Einklang sein möchte, es möglich sein wird,
iermochemischem Wege einen wesentlichen Beitrag zur Frage über die Constitution
rer Kohlenwasserstoffe in allen denjenigen Fällen zu geben, wo die Isomerie aus
ungleich grossen Anzahl von Bindungen entspringt, d. h. das Molekül z. B. eine
:he, oder eine zweifache und eine einfache, oder drei einfache Bindungen enthält.
Chem. Ges. **13**. 1388—91. 26. Juli. Kopenhagen. Vom Vf. mitgeth.)

. **Konovaloff**, Ueber das *Butylen*. Das bei der Einwirkung von Schwefels. auf Iso-
lkohol entstehende Butylen ist nach dem Verf. nicht gleichartig, sondern enthält
:heinlich noch Pseudobutylen. (Z. rusk. chim. obsč. **12**. 12. Febr. 1880. [26. Decbr.
Petersburg.)

. **Konovaloff**, *Einwirkung von Salpetersäure auf Isobutylen.* Vf. erhielt dabei ein
roduct, das bei der Reduction ein Amin gab. Die Untersuchung wird fortgesetzt.
ık. chim. obsč. **12**. 12. Febr. 1880. [26. Dec. 1879.] Petersburg.)

Gustavson, Ueber die *Einwirkung von Alkoholbromüren und* C_2Br_6 *auf die ge-*
m niedrigen Kohlenwasserstoffe der Naphta bei Anwesenheit von Bromaluminium.
r Reaction bilden sich zwei Schichten. In der schwereren Schicht findet sich Al_2Br_6
bindung mit den neu entstandenen Kohlenwasserstoffen vor. Die Reaction vollführt
ıter Bildung von BrH. Interessant ist die Einwirkung von C_2Br_6 auf die Naphta-
ıwasserstoffe. Das gesammte Brom scheidet sich bei gewöhnlicher Temperatur als
us. Auch Bromacetyl wirkt bei Gegenwart von Al_2Br_6 auf gesättigte Kohlenwas-
e. (Z. rusk. chim. obsč. **12**. 4. Febr. 1880. [22. Dec. 1879.])

8. Technische Chemie.

Fleckel, Ueber *Schafwollpottasche.* (Z. rusk. chim. obsč. **12**. 11—12. Febr. 1880.
c. 1879.] Petersburg.)

Tunner, Ueber den derzeitigen Stand der *Entphosphorung des Roheisens* nach
-Gilchrist's Verfahren, *Thomasiren* genannt. Bericht einer unter des Vf's. Leitung
e Commission über den Process zu Hörde und auf den rheinischen Stahlwerken,
zu Witkowitz und Kladno in Böhmen. (B.-H.-Z. **39**. 269—71. 30. Juli.)

anz Kupelwieser, Studien über den *Entphosphorungsprocess von Thomas-Gilchrist.*
lbständige Ergänzung des Berichtes, der von der Commission der berg- und hütten-
:hen Vereine für Steiermark und Kärnthen über die Eisenwerke von Witkowitz,
ınd die rheinischen Stahlwerke erstattet worden ist: 1. der Verlauf des rheinischen
es. (Oest. Z. **28**. 381—84 und 396—97. 31. Juli und 7. Aug. Leoben.)

Hughes, Ueber *Wasserstoffeisen.* Vf. bemerkte, dass Eisen- und Stahldrähte ausser-
ch zerbrechlich werden, wenn sie nur wenige Minuten mit angesäuertem Wasser in

Berührung sind. Jede Art Eisen und Stahl wird in ähnlicher Weise angegriffen, und abgesehen davon, dass ein längeres Eintauchen bei schwach sauren Lösungen nöthig ist, scheint die Stärke und die Art der Säure unwesentlich zu sein. An Messing und Kupfer ist eine solche Einwirkung nicht beobachtet worden. Vf. glaubt mit Chandler Roberts, dass diese Veränderung von einer Absorption von Wasserstoff herrühre, und nennt das so veränderte Eisen hydrogenisirtes Eisen. Die Drähte zeigen nach einer solchen Behandlung [illegible] keine Aenderung, wie sie durch Hitze, Zug, Drehung oder Abkühlung hervorgebracht sein konnte. Dünne Drähte werden in einer Lösung mit $^1/_{10}$ Säuregehalt äusserst schnell verändert, dagegen tritt in einer solchen mit $^1/_{20}$ Säure die volle Wirkung erst nach einigen 30 Minuten ein. Wenn dagegen ein Stück amalgamirtes Zink in die Lösung getaucht und mit dem Eisendraht zu einer electrischen Kette verbunden wird, so ist das Maximum der Zerbrechlichkeit schon nach wenigen Minuten erreicht. Die Oberfläche des Eisens behält in diesem Falle ihren ursprünglichen Glanz, so lange es durch die Wasserstoffhülle geschützt ist, während ein Stück Eisen für sich eingetaucht sogleich eine corrodirte Oberfläche zeigt. Hughes glaubt berechtigt zu sein, diese Wirkungen einer Aufnahme von Wasserstoff im Entstehungsmomente zuschreiben zu müssen, denn fortgesetztes Eintauchen in gewöhnliches Gas ruft keine Veränderung hervor. Der Wasserstoff scheint die ganze Masse zu durchdringen, da dicke Eisenstäbe — wenn auch nach längerem Eintauchen — in ganz derselben Weise angegriffen wurden als dünne. Hydrogenisirtes Eisen oder Stahl behält seine Zerbrechlichkeit bei allen Veränderungen der Atmosphäre für unbeschränkte Zeit, aber dunkle Rothgluth stellt die ursprüngliche Biegsamkeit in wenigen Secunden wieder her, und nächstfolgendes Eintauchen in saure Flüssigkeit macht es wiederum so zerbrechlich wie zuvor. (Chem. Z.; Polyt. Not.-Bl. **35.** 219—20.)

Joseph v. Ehrenwerth, Ueber *Flussstahlerzeugung unter Verwendung von Erzbl[illegible]* (Oest. Z. **28.** 397—99. 7. Aug. Leoben.)

R. Wollny, *Zusammensetzung von Leinsamen verschiedenen Ursprunges:* Petersburg 23,6 p. c. Eiweiss und 34,9 p. c. Fett; Calcutta 17,5 Eiweiss und 40,6 Fett; Archangel 20,1 Eiweiss und 35,1 Fett; Bombay 18,1 Eiweiss und 39,6 Fett; Taganrog 25,2 Eiweiss und 37,2 Fett. (Milchzeitung 1880. 286.)

Könke, Ein Beitrag zum *Eisenoxalatentwickeler.* Vf. empfiehlt folgendes Verfahren zur Regeneration desselben: Sobald circa 2 Pfund Kalium-Eisen-Oxalat-Entwickeler abgenutzt oder zurückgestellt sind, werden dieselben in eine Casserole aus Blechzinn oder Eisenblech gegossen, auf einen Petroleum-Kochapparat gestellt und bis zu circa $^3/_4$ Volum [illegible] eingekocht, hierauf wird käufliche Soda in Krystallen nach und nach in kleinen Mengen zu der kochenden Lösung hinzugefügt bis das Ganze eine trübe braunschwärzliche Farbe zeigt und das Eisen bis zu unabsiedbaren indess unschädlichen Spuren, ausgeschieden ist. 50—70 g sind in der Regel hierzu ausreichend. Alsdann wird die concentrirte Lösung heiss filtrirt und noch warm unter vorsichtigem Umschütteln Oxalsäure-Krystalle zu 2—3 g nach und nach hinzugeschüttet bis jedes Aufbrausen beseitigt und die höchst concentrirte Lösung schwach säuerlich reagirt. Man hat nunmehr eine oxalsaure Kali-Natron-Lösung, aus der sich beim Erkalten eine gewisse Menge oxalsaures Kali-Natron absetzt; die Lösung selbst zeigt eine schöne weingelbe Farbe. Lackmuspapier reagirt sauer, bevor die Lösung durch einen kleinen Ueberschuss von Oxalsäure säuerlich reagirt; man muss sich daher durch die Kohlensäure-Reaction nicht täuschen lassen. Die Kohlensäure-Reaction verschwindet binnen einer Minute, wogegen die Oxalsäure-Reaction sich bleibend zeigt. Bedingung ist, dass die oxalsaure Kali-Natron-Lösung schwach säuerlich reagirt. $2^1/_2$ Messtheile schwach säuerliche oxalsaure Kali-Natron-Lösung sind in der Regel vollständig hinreichend, das Eisenoxydul von 1 Messtheil der concentrirtesten schwefelsauren Eisenoxydullösung zu binden.

Das in der alten Kalium-Eisen-Oxalat-Lösung enthaltene Bromkalium wird, falls klare Negative erhalten werden, wie solches auch Eder befürwortet, vor der Mischung mit Eisenvitriol-Lösung durch eine hinreichende Menge concentrirter Höllensteinlösung ausgefällt. Durch diesen Kalium-Eisen-Oxalat-Entwickeler ist es Vf. vorzugsweise ermöglicht worden, nicht allein Bromsilber-Collodium-Platten in der Empfindlichkeit herzustellen wie [illegible] Jod-Bromsilber-Platten, sondern die Empfindlichkeit um die vier- bis achtfach abgekürzte Zeit, je nach hellem und trübem Wetter, am Tage oder später, zu erhöhen. Es ist in hohem Grade wahrscheinlich, dass die höchste Empfindlichkeit, welche durch Bromsilber-Gelatine-Platten mit Sensitator erreicht ist, durch Bromsilber-Collodium, einen anderen Sensitator und Kalium-Eisen-Oxalat-Entwickeler zu erreichen sein wird, wodurch der Ueber[illegible] Farben-Photographie angebahnt sein würde. (Phot. Arch. **21.** 115—16. Mitte Juli. Mell[illegible])

H. Reinsch, Beiträge zur *Kenntniss der Steinkohle.* Veranlasst durch die Aehnlichkeit der von seinem Sohne P. Reinsch in Steinkohlendünnschliffen beobachteten F[illegible]elementen mit dem von ihm selbst im Jahre 1863 entdeckten Chenopodin hat Vf. die Steinkohle auf diese Substanz untersucht und theilt seine (negativen) Resultate mit. — Schliesslich weist er auf den von ihm schon vor längerer Zeit beobachteten hohen Phosphorsäuregehalt der Steinkohle (bis 1 p. c.) hin. Derselbe geht „selbstverständlich bei der Verbrennung der Steinkohle, ebenso wie der Kohlenstoff mit in die Luft über, da bekannt[illegible]

in der Steinkohlenasche kaum Spuren von Phosphorsäure gefunden wurden. Erwägt man nun, dass alljährlich an 4000 Millionen Centner Steinkohlen verbrannt werden, so ergiebt sich daraus, dass alljährlich an 40 Millionen Centner Phosphorsäure allein durch den Verbrennungsprocess der Steinkohle in die Luft übergeführt werden, so dass die Atmosphäre nicht allein die unerschöpfliche Nahrungsquelle für die Pflanze, die Kohlensäure, sondern auch die Phosphorsäure ist." (J. pr. Ch. [N. F.] **22.** 188—191. 21. Juli.)

George S. Dwight, Ueber Strong's *Wassergasbereitung.* (Chem. News **42.** 27—29. 16. Juli. Stockholm.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber Ozon, nach einem Vortrage, gehalten von O. Liebreich. Von der Annahme ausgehend, dass eine Substanz, welche dem Blute Sauerstoff zuführt, ein Thier in einen behaglichen Zustand versetzen müsste, ähnlich wie wenn man dasselbe in eine Sauerstoffatmosphäre bringt, hat man Thieren Wasserstoffsuperoxyd eingespritzt. Bei Einspritzung von kleinen Quantitäten findet im Unterhautzellgewebe eine Zerlegung statt, das Thier bläht sich auf und es entsteht ein locales Emphysem, hervorgerufen durch den sich entbindenden Sauerstoff. Man kann bei kleinen Quantitäten nur dieses Resultat und keine andere Wirkung erzielen. Bei Einspritzung von grossen Quantitäten, continuirlich fortgesetzt, kommen gewisse Quantitäten zur Resorption. Das ist aber das charakteristische bei allen Ernährungsvorgängen, dass die Substanzen nicht an sich vortheilhaft für den Organismus sind, sondern nur an der richtigen Stelle, und so sieht man, dass der Sauerstoff, diese Lebensluft, entstanden durch eine Substanz, die von den Geweben resorbirt wird, für den Organismus Gift ist. Das Thier fällt nach Einspritzung grosser Quantitäten todt hin, und bei der Section findet man die Venen ganz hellroth und überall in dem Blute vertheilt Blasen von Sauerstoff. Das Blut nimmt den Sauerstoff nicht auf; es kann zwar an Ort und Stelle etwas resorbirt werden, aber ein Blutkügelchen producirt durch Zerlegung des Wasserstoffhyperoxydes mehr Sauerstoff, als es braucht; die Gefässe verstopfen sich und das Thier geht an Gefässverstopfung, Erstickung, zu Grunde, während es einen Ueberschuss des Sauerstoffes besitzt, der, von den Lungen aufgenommen, wohlthätig wäre. Das Wasserstoffhyperoxyd und der durch dasselbe producirte Sauerstoff ist innerlich für das Thier gar nicht zu verwerthen. Durch diese Versuche sind die Hoffnungen, welche man an die therapeutische Verwerthung des Wasserstoffhyperoxydes geknüpft hat, zerstört. Es ist nicht möglich, dem Organismus mehr zu verwerthenden Sauerstoff durch diesen so reichlich Lebensluft producirenden Stoff beizubringen.

Ganz ähnlich verhält es sich mit dem Ozon, nur mit dem Unterschiede, dass diejenigen, welche es angewendet haben, eigentlich von vornherein nicht experimentell vorgegangen sind, und dass die Therapie von Thatsachen wimmelt, welche den naturwissenschaftlichen Anschauungen vom Ozon geradezu entgegenstehen. Der erste Fehler beginnt damit, dass man überhaupt Ozonmessungen vornimmt und veröffentlicht, und dass einzelne Balneologen von einer ozonreichen Luft sprechen und einen besonderen Werth darauf legen. Es ist zu verwundern, dass sich nicht Jemand gefunden hat, welcher gegen solche Dinge ankämpfte, die das Publikum zum Unglauben und Aberglauben verführen müssen.

Was soll das heissen: *„ozonreiche Luft?"* Wir wissen nicht, was ozonreich und ozonarm ist, weil wir nicht das Ozon messen können, und es sind die Bestrebungen verwechselt mit dem Können. Wir wissen, dass das Ozon sich geradeso verhält, wie jede andere oxydirende Substanz. Was hat es für Bedeutung, wenn auf dem Rathhausthurme irgend einer Stadt Ozonpapier aufgehängt wird, um die Bläuung zu beobachten? Es ist nur nöthig, dass aus einem Fabrikschornsteine etwas mehr Chlordampf kommt u. die Stadt freut sich über den grossen Ozongehalt der Luft. Ozonmessungen an Orten, wo man nicht genau die Zusammensetzung der Atmosphäre kennt, sind vollkommen unrichtig.

Eine andere Thatsache ist die, dass man von einer Scala spricht. Wenn man von einer Farbenscala spricht, so stellt man sich etwas exactes vor. Von Jodstärkepapier in gewissen Abtönungen, 1 pro mille, $^1/_2$ pro mille, $^3/_4$ pro mille, und diese neben einander aufgehängt, wird natürlich dasjenige Papier am stärksten gefärbt, welches am meisten Jod abscheiden kann, und man hat auf diese verschiedenen Grade Werth gelegt. Eine ruhige Atmosphäre kann einen sehr reichen Ozongehalt haben und das Papier färbt sich doch sehr wenig blau, wird aber ein sehr starker Luftstrom am Papiere vorbei geleitet, welcher einen viel geringeren Gehalt von Ozon hat, so wird sich das Papier viel intensiver blau färben. Aus dem Blaufärben kann gar kein practisches Resultat gewonnen werden. Der Werth dieser Beobachtungen ist gleich Null, wenn wir nicht wissen, wie viel Luft in einer Zeiteinheit das Papier passirt hat.

Nun ist eine andere Frage die: kann das Ozon therapeutische Wirkungen ausüben, und diese Frage ist in dem Sinne, wie sie jetzt betrachtet ist, vollkommen ablehnend zu beantworten. Das Ozon nimmt seinem Volumen nach denselben Raum ein wie Sauerstoff. Ein gewisses Quantum

Luft, welches 32 Gewichtstheile Sauerstoff enthält, kann im gleichen Volumen von Ozon 48 Gew.-Thle. enthalten. Wer diese einfache Thatsache liest und gar nichts von Physiologie versteht, wird einem Arzte sagen können: das muss doch eigentlich ein ausgezeichnetes Mittel sein, um Sauerstoff in die Blutbahn hineinzubringen, denn wenn ich einathme, so habe ich in dem eingeathmeten Gewichte $^1/_3$ Sauerstoff mehr als in der normalen Luft. Das würde in der That richtig sein, wenn das Ozon sich zum Sauerstoffe in seinen äusseren Eigenschaften gleich verhielte. Das Ozon ist aber ein vollkommen labiler Körper, welcher bei Contact mit Gewebsflüssigkeit sich sofort zerlegt, indem sich Sauerstoff abspaltet. Dieser freie Sauerstoff ist in dem Status nascendi, er oxydirt sehr schnell und wirkt nur, wenn er an Ort und Stelle äusserlich auf das Gewebe kommt, gar nicht anders als wenn man verdünntes Chlor oder ein anderes oxydirendes Mittel anwendet. Wenn man das Ozon einathmet, so wird in der Mundschleimhaut, in der Trachea, das Ozon vollkommen zerlegt; es wirkt irritirend; concentrirte Quantitäten von Ozon bringen dieselben Reizerscheinungen hervor wie Chlor. Wie kann man also, wenn man von einer Substanz genau weiss, dass sie auf dem ersten Wege zerstört wird, annehmen, dass sie eine therapeutische Wirkung ausübe? Es giebt bis jetzt kein Mittel, wodurch man Ozon in die Blutbahn hineinbekommt, d. h. wenn man Ozon in die Blutbahn hineinbekäme, so würde dasselbe geschehen, wie wenn man Wasserstoffhyperoxyd aufnimmt, es würde sich Sauerstoff abspalten, es würden sich Sauerstoffbläschen bilden, welche der Athmung hindernd in den Weg treten. Es wird nun behauptet, dass das Blut ozonisire und Ozon enthalte. Wenn man aus einer Substanz Ozon entwickeln kann, so ist man noch nicht zu dem Schlusse berechtigt, dass es für die Existenz dieser Substanz nothwendig ist. Ueberall wo Sauerstoff gebraucht wird, sieht man eine ozonisirende Thätigkeit. Man findet deshalb, dass Ozon ein Product der Fäulniss ist, man findet — und das ist eine bekannte Thatsache — dass, wo Fäulniss eintritt, Ozon vorhanden ist.

Kurz zusammengefasst. Man weiss von einer exacten Messung des Ozons nichts und, da Ozon, wenn es resorbirt wird, auf dem ersten Wege zerstört wird, so ist an eine therapeutische Wirkung nicht zu denken. (Deutsche Med.-Wochenschr. 6. Nr. 24.)

Zur Bildung der Steinkohle, von Matthieu Williams. Vf. hat in dem klaren Achensee, welcher das Becken eines tiefen Thales mit reich bewaldeten Gehängen ausfüllt, den Boden mit Aesten und Stämmen von Bäumen bedeckt gefunden, die an manchen Stellen einem untersunkenen üppigen Walde glichen. Viele von den grösseren Stämmen standen aufrecht und waren theils mit Aesten und Zweigen reich ausgestattet, theils nur mit wenigen grösseren versehen. Die Wurzeln waren mehr oder weniger im Boden vergraben, als wären die Bäume daselbst gewachsen, während andere Stämme unter den verschiedensten Winkeln geneigt lagen und theilweise vergraben waren. Durch Schwimmen und Tauchen gelang es W., sich von der lehmigen Beschaffenheit des grauen, mit schwarzen pflanzlichen Theilen bedeckten Grundes zu überzeugen und nach vieler Mühe einen Ast von Armesdicke heraufzuholen. Das Holz desselben war sehr dunkel, die Rinde abgegangen und die Jahresringe gelockert, so dass ein grosser Theil derselben mit Leichtigkeit abgeschält werden konnte. Der Ursprung dieses unterseeischen Waldes war klar; an den waldigen Gehängen des Sees sah man nämlich lange Alleen kahler Streifen im Walde, welche, durch Gewitterströme gebildet, die Bäume lawinenähnlich in den See gerissen. Der Umstand, dass viele der losgerissenen Bäume mit ihren Wurzeln viel Erde mitgeführt haben, erklärt, dass sie im Wasser haben aufrecht schwimmen und in derselben Stellung sich zu Boden senken können, während andere ein Spielball der Wellen blieben, bis sie sich mit Wasser vollständig getränkt und in den verschiedensten Lagen zu Boden gesetzt haben.

Bei späteren Excursionen nach den Fjorden Norwegens wurde W. lebhaft an diesen unterseeischen Wald des Aachensees erinnert. Auch hier in den Buchten des Meeres, mit ihren steilen gut bewaldeten Gehängen sah er grossartige Pflanzenlavinen, die vorzugsweise aus Bäumen mit Felsstücken bestehen, und gegen welche, als eine bekannte Erscheinung, die Bewohner sich zu schützen suchen, in das Wasser stürzen, und hier bilden sie zweifellos dieselben nur viel grossartigeren Bilder wie in dem durchsichtigen Aachensee.

In ganz derselben Weise nun haben sich nach Williams die einzelnen Becken der Steinkohle in längst vergangener Zeit gebildet: die in denselben gefundenen aufrechten Stämme mit ihren Aesten und Zweigen sind nicht ein Beweis dafür, dass die Bäume an Ort und Stelle gewachsen sind und dann mit dem Boden sich unter Wasser gesenkt haben, oft Hunderte von Metern, ohne eine Störung zu erleiden; vielmehr waren es tiefe Seen mit reich bewaldeten steilen Gehängen, in welche Baumlavinen stürzten und sich am Boden angesammelt haben, wie sie es noch im Aachensee thun. Die aufrecht stehenden Stämme erklären sich in derselben Weise dadurch, dass auch zur der Kohlenzeit die von den Gebirgswässern losgerissenen Bäume an ihren Wurzeln Erde mitführten und aufrecht herumschwammen, bis sie niedersanken. Eine weitere Bestätigung dieser Erklärung findet Williams in dem Umstande, dass auch in den Steinkohlenschichten die erdigen Bestandtheile dem umgebenden Gesteine angehören. (Journ. of scienc. 1880. 81; Naturforscher 13. 154—156. Juni.)

Methoden zur Entbitterung der Lupinen, von O. Kellner. Die gegenwärtigen Methoden der Lupinenentbitterung sind sämmtlich mit so grossen Mängeln verknüpft, dass der Wunsch

der Landwirthe nach einem bequemeren und besseren Verfahren durchaus gerechtfertigt ist. Die Erfolge, welche mit gerösteten Lupinenkörnern erzielt worden sein sollen, mögen wahrscheinlich nur darin bestanden haben, dass ein stärkerer Verzehr ermöglicht wurde; die Verdaulichkeit aber, insonderheit die des Proteïns, muss infolge der tief eingreifenden chemischen Veränderungen beim Rösten eine bedeutende Einbusse erleiden. Die Anwendung von Säuren (Salz- und Schwefelsäure), sowie von Soda, hat das widerwärtige, dass, obwohl die Bitterstoffe aus den Körnern entfernt werden, die genannten Reagentien durch einfaches Auslaugen aus den ganzen Samen nicht herauszuziehen sind. Die entbitterten Körner müssen erst mit verdünnten Lösungen von Soda oder Salzsäure gekocht werden, bevor sie ohne Gefahr gefüttert werden können. Die Behandlung der ganzen Körner mit blossem Wasser genügt nicht, obschon die Bitterstoffe, sowie sie in den Körnern enthalten sind, von kaltem Wasser leicht gelöst werden. Gequollene Körner geben ihren Gehalt an Bitterstoffen nur sehr langsam an das umgebende Wasser ab, weil die Zellwandungen der Circulation des Wassers erheblichen Widerstand entgegensetzen, der erst durch Einwirkung starker chemischer Agentien (Salz-, Schwefelsäure, Soda) beseitigt werden kann.

Aber noch auf einem anderen Wege muss man im Stande sein, diesen Widerstand der Zellhäute gegen das Eindringen und Austreten des Wassers aufzuheben. Etwas ähnliches geschieht z. B. während der Verarbeitung der Kartoffeln auf Spiritus. Auch hier muss der von den Zellwandungen eingeschlossene Inhalt der Diastase zugänglich gemacht werden, damit die Stärkekörner in Zucker übergeführt werden können. Man erhitzt zu diesem Zwecke die Kartoffeln in dem Henze'schen Dämpfer auf ca. 140° C. und öffnet alsdann das Ventil. Der Wasserdampf, welcher in allen den kleinen Zellen bei der hohen Temperatur gebildet worden war, dehnt sich plötzlich bei der Beseitigung des auf ihm lastenden Druckes aus und zerreisst einen Theil der Zellwände. Andererseits werden die letzteren durch den überhitzten Dampf an sich bereits für Lösungsmittel leichter passirbar gemacht. Dasselbe Verfahren lässt sich natürlich auch bei Körnerarten anwenden, nur müssen die Zellen derselben vorher mit Wasser gefüllt werden. Dies geschieht durch Einquellen. Reife Lupinenkörner nehmen in ca. 24 Stunden für den beabsichtigten Zweck genügende Wassermengen auf. Versuche, welche Vf. im Kleinen angestellt hat, ergaben, dass Samen der gelben Lupine nach einviertelstündigem Dämpfen in 4 Tagen ihre Bitterstoffe vollständig an kaltes Wasser abgaben. Grössere Versuche auszuführen, war er leider nicht in der Lage. Bei seinen Arbeiten verfuhr er folgendermassen: Die Körner wurden 24 Stndn. gequellt, dann 1/4 Stde. im geschlossenen Raume auf 140° C. erhitzt, der Behälter plötzlich geöffnet und die Körner in kaltes Brunnenwasser geworfen. Das Volumen des Wassers betrug das doppelte von dem der Körner. Täglich wurde einige Male umgerührt, jeden Morgen das Wasser abgegossen und erneuert, nachdem die Körner etwas abgespült worden waren. Nach 4 Tagen war der scharfe bittere Geschmack völlig verschwunden und an Stelle desselben ein im Ganzen angenehmer Geschmack getreten. Schaf und Pferd verzehrten die so entbitterten Körner ohne weiteres. Die Verluste an Rohnährstoffen, ohne welche man überhaupt kaum an's Ziel gelangen wird, waren hierbei nicht sehr bedeutend. Vf. fand nämlich in Procenten der Trockensubstanz:

	Nicht entbittert	Entbittert
Proteïn	39,50 p. c.	46,56 p. c.
Fett	5,23 „	5,95 „
Asche	4,22 „	2,80 „
Gesammt-Stickstoff . .	6,83 „	7,59 „
Nicht-Proteïn-Stickstoff .	0,51 „	0,14 „

Von der genannten Trockensubstanz waren während des Verfahrens 18,2 p. c. ausgelaugt worden. Auf die Einzelbestandtheile berechnen sich diese Verluste wie folgt:

	Zusammensetzung der nicht entbitterten Körner	Nach dem Entbittern verblieben	Verlust in Proc. der Einzelbestandtheile
Trockensubstanz . .	100,00 p. c.	81,80 p. c.	18,2 p. c.
Proteïn	39,50 „	38,08 „	3,6 „
Fett	5,23 „	4,89 „	6,5 „
Asche	4,22 „	2,29 „	45,7 „
Nicht-Proteïn-Stickstoff .	0,51 „	0,11 „	78,4 „

Von den stickstofffreien Extractstoffen, incl. stickstoffhaltigen Nicht-Proteïnsubstanzen würden 17,7 p. c. ausgelaugt worden sein.

Wie man aus diesen Zusammenstellungen erkennt, sind die Verluste an Rohnährstoffen nicht sehr erheblich und betreffen nur die minderwerthigen Körnerbestandtheile, nämlich die stickstoffhaltigen Nicht-Eiweissverbindungen, die Mineralsubstanzen und die stickstofffreien Extractstoffe. Die werthvolleren Bestandtheile, das Proteïn und Fett, erlitten nur eine sehr geringe Einbusse. Das Nährstoffverhältniss ist in den entbitterten Lupinen ziemlich verengert worden.

Mehreren Beobachtungen zufolge sollen jedoch durchaus nicht sämmtliche Zellen bei dem Dämpfen im Henze'schen Apparate zertrümmert werden. Wenn dies richtig ist, so musste bei obigen Ver-

suchen schon der überhitzte Wasserdampf allein im Stande gewesen sein, die Zellenwandungen derart zu verändern, dass sie durchlässiger wurden. Diese Ueberlegung führte den Vf. dazu, das Entbittern im gewöhnlichen Wasserdampfe zu versuchen. Er gelangte hierbei zu durchaus befriedigenden Resultaten. Eine grössere Reihe von Untersuchungen mit verschiedenen Lupinensorten liess folgendes Verfahren als das zweckmässigste erscheinen:

Die Lupinen werden 24 bis 36 Stunden in kaltem Wasser eingequellt, hierauf 1 Stunde lang in gewöhnlichen Wasserdampf gebracht und alsdann in geräumige Bottiche oder Tonnen geworfen, welche mit Wasser gefüllt sind; nur die Hälfte der Bottiche ist mit Lupinen zu füllen, derart, dass die Wasserschicht über den Lupinen ungefähr ebenso hoch ist, als die Körnerschicht. Das Wasser wird nach öfterem Umrühren täglich zwei Mal abgelassen und erneuert, nachdem die Körner etwas abgespült worden sind. Ist so das Wasser in 48 Stunden 4 Mal erneuert worden, so sind die Lupinen zur Verfütterung fertig. Bei der Verwendung von Flusswasser empfiehlt es sich, demselben etwas Chlorcalcium, pro Centner Lupinen etwa 100 g, in vier Portionen zuzusetzen.

Im Durchschnitte verschiedener Versuche stellen sich die Verluste an Lupinen-Trockensubstanz hierbei auf 15—20 p. c., welche sich auf die Einzelbestandtheile in ganz ähnlicher Weise vertheilen, wie bei dem oben angegebenen Versuche mit überhitztem Dampfe. Diese Verluste sind höher und betragen bis zu 28 p. c., wenn die Lupinen längere Zeit vor der Reife geerntet worden sind. Solche Körner sollte man nicht entbittern, wenn sie im natürlichen Zustande von den Schafen gefressen werden.

Statt des Dämpfens genügt auch blosses Kochen, nur muss alsdann das Auslaugen längere Zeit fortgesetzt werden, und stellen sich die Verluste höher.

Es lag ferner sehr nahe, dass im Winter durch Kälte dasselbe zu erreichen sein wird, was im vorliegenden Falle durch Wasserdämpfe erzielt worden ist. Setzt man die eingequellten Körner nach Entfernung des überschüssigen Quellwassers dem Gefrieren aus und bringt dieselben alsdann rasch zum Thauen, so werden ebenfalls einzelne Zellen zersprengt, andererseits aber die Zellwandungen sämmtlich leichter durchlassend. Ein Versuch im Kleinen bestätigte diese Vermuthung. (Landw. Presse 1880. 314. 3. Juli. Hohenheim.)

Patente: J. M. A. Deherrypon, Paris. *Enthärten des Glases.* Wiedererwärmen und langsames Abkühlen in Oefen. (D. P. 9930 v. 23. Sept. 1879.) — M. Freytag, Bonn. *Absorption der Schwefelsäure aus den Röstgasen* der Zink-, Blei- und Kupferhütten. Thüren mit Coaks, in denen Schwefelsäure herabrieselt. (D. P. 9969 v. 26. Nov. 1879.) — H. Krupp, Wien. *Silberüberzug auf Metallwaaren.* Erst Vernickeln, dann Verkupfern, dann Versilbern, wodurch grössere Festigkeit erzielt werden soll. (D. P. 9976 v. 21. Jan.) — Alex. Müller, Berlin. *Desinfection und Verwerthung faulender Abwässer* durch Cultur von hefeartigen Organismen. Zusatz von Bacterien etc. (D. P. 9792 v. 11. Dec. 1879.)

Inhalt: Berthelot, Chemische Stabilität gegen Schallschwingungen 580; Bildungswärme der Oxyde des Stickstoffes 580; Bildungswärme des Ammoniaks 580; Dampfdichte des Jods 580; Bildungswärme der Cyanwasserstoffsäure und der Cyanide 581; Thermische Untersuchungen über die organischen Basen 582. — Brühl, J. W., Beziehungen zwischen den physikalischen Eigensch. zu der chem. Constit. 580. — Ciamician, G. L., Spectroskopische Untersuchungen 578. — Deherrypon, J. M. A., Enthärten des Glases 592. — Deville, H. St.-Cl. u. Troost, Dampfdichte des Selens u. Tellurs 580. — Dwight, G. L., Wassergasbereitung 589. — Ehrenwerth, J. v., Flussstahlerzeugung unter Verwendung von Erzblooms. 588. — Exner, Fr., Theorie des galvanischen Elementes 578. — Flawitzky, N., Veränderlichkeit der spec. Wärme mit der Temperatur 578. — Fleckel, O., Schwefelpottasche 587. — Freytag, M., Absorption der Schwefelsäure aus den Röstgasen 592. — Gustavson, G., Einw. von Alkoholbromüren u. C_2Br_6 auf die gesättigten niedrigen Kohlenwasserstoffe der Naphta bei Anwesenheit von Bromaluminium 587. — Gustavson, J., Theorie der Einw. von Chloraluminium u. Bromaluminium auf manche Kohlenwasserstoffverbb. 584. — Hepperger, J. v., Einfl. der Flüssigkeiten auf die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes 578. — Hughes, E., Wasserstoffeisen 587. — Jahn, H., Zersetz. einfacher organischer Verbb. durch Zinkstaub 584. — Kellner, O., Methoden zur Entbitterung der Lupinen 590. — Könke, Eisenoxalatentwickeler 588. — Konovaloff, D., Butylen 587; Einw. von Salpetersäure auf Isobutylen 587. — Krupp, H., Silberüberzug auf Metallwaaren 592. — Kupelwieser, Fr. Entphosphorungsprocess von Thomas-Gilchrist 587. — Lecher, E. u. J. M. Pernter, Absorption strahlender Wärme in Gasen u. Fetten 577. — Liebreich, O., Ozon 580. — Müller, A., Desinfection u. Verwerthung faulender Abfallwässer 592. — Potilitzin, A., Doppelte Zersetz. bei Abwesenheit von Wasser 580. — Radziszewski. Br., Phosphorescenz organischer und organisirter Körper 585. — Reinsch, H., Zur Kenntniss der Steinkohle 588. — Smith, W., Verbesserter Ofen zum Erhitzen geschlossener Röhren 580; Bleibad für Meyer's Apparat zur Best. der Dampfdichte hochsiedender organischer Körper 580. — Suida, W., Einw. von Quecksilberäthyl auf Jodide von Kohlenwasserstoffen 585. — Thomsen, Jul., Constit. isomerer Kohlenwasserstoffe 585. — Tunner, V., Entphosphorung des Roheisens 587. — Williams, Mat. Bildung der Steinkohle 591. — Wollny, E., Zusammensetz. von Leinsamen versch. Ursprungs 588. —

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

№ 38. **Chemisches Central-Blatt.** 22. Sept. 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

P. Hautefeuille und **J. Chappuis**, *Untersuchungen über das Ozon.* Bei sehr hohen Temperaturen erfolgt die Umwandlung des Sauerstoffes in Ozon und des Ozons in Sauerstoff wahrscheinlich nach den Gesetzen der Dissociation homogener Systeme, wie Troost und Hautefeuille bei ihren Untersuchungen über die Körper gezeigt haben, welche fähig sind, sich bei einer höheren Temperatur zu bilden, als die ist, welche ihre complete Zersetzung bewirkt. Bei mittleren Temperaturen erachtet man die Zersetzung des Ozons immer als vollständig: langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei 250°, weil die Umkehr des Processes, durch welche derselbe begrenzt werden könnte, nicht beobachtet worden ist. Die Unbeständigkeit dieses Körpers ist demnach mit der der unterchlorigen Säure oder der des dampfförmigen Chlorstickstoffes vergleichbar. Aber während die zur Bildung dieser explosiven Verbindungen nöthige Wärmemenge bis jetzt nur von einer gleichzeitigen secundären Reaction entlehnt werden konnte, geschieht die allotropische Umwandlung des O in Ozon allein schon durch das elektrische Effluvium. Man nimmt an, dass hierbei der Druck und die Temperatur einen Einfluss üben. Da genauere Angaben hierüber fehlen, so haben die Verff. Versuche nach dieser Richtung angestellt, welche folgende Resultate geliefert haben:

Druck	—23°		0°		20°		100°	
	Spannung des Ozons	Procent. Gewichts-Menge	Spannung des Ozons	Procent. Gewichts-Menge	Spannung des Ozons	Procent. Gewichts-Menge	Spannung des Ozons	Procent. Gewichts-Menge
760	108,70	0,214	82,84	0,149	53,96	0,106	—	—
380	51,68	0,204	38,76	0,152	31,54	0,125	1,48	0,0117
300	40,20	0,201	30,60	0,1525	22,20	0,112	—	—
225	24,80	0,191	22,95	0,153	15,52	0,104	0,088	0,0118
180	22,30	0,181	16,58	0,137	10,52	0,089	—	—

Die Spannung des Ozons steigt also mit zunehmendem Drucke und sinkt mit zunehmender Temperatur. (C. r. **91.** 228—30. [26.*] Juli.)

E. Schöne, Ueber den *Ozongehalt der Luft und die Ozonometer.* Seit nachgewiesen ist, dass H_2O_2 zu den normalen Bestandtheilen der Luft gehört, bedarf die Frage des atmosphärischen Ozons neuerlicher Untersuchungen. Die üblichen Ozonreactionen mittels KJ, $MnSO_4$ und Tl_2O sind für den Nachweis des Ozons bekanntlich vollkommen unzureichend. Das einzige Mittel, Ozon von H_2O_2 zu unterscheiden, ist gegenwärtig metallisches Silber. Mit diesem angestellte Versuche zum Ozonnachweise in der atmosphärischen Luft schlugen aber auch entweder ganz und gar fehl, oder sie geben — in der Minderzahl der

Fälle — doch ein sehr zweifelhaftes Resultat, das auch durch H_2S oder $(NH_4)_2S$ hätte bedingt sein können. Der „Ozongeruch" endlich ist ganz unzuverlässig, besonders im Winter: Vf. erhielt in wiederholten Fällen mit Thalliumpapier keine oder eine sehr schwache Reaction, wo er den Ozongeruch recht stark wahrzunehmen glaubte. Zu quantitativen Bestimmungen endlich ist sowohl SCHÖNBEIN's, als auch HOUZEAU's Ozonometer erst vollkommen unbrauchbar, da sie nicht nur keinen Anhaltepunkt über die Ozonmenge in der Luft zu bieten vermögen, sondern auch nicht einmal über die Menge der darin enthaltenen oxydirend wirkenden Körper überhaupt. So hat — abgesehen von anderen schon bekannten Mängeln — der jeweilige Feuchtigkeitsgehalt der Luft einen bedeutenden Einfluss auf die Stärke der Reaction (Fällung), was auch zu der irrigen Ansicht führte, Ozon bilde sich beim Verdunsten von Wasser (Gradirhäuser, Wasserfälle), ausgeübt.

Vf. lässt es vorläufig dahingestellt, ob Ozon oder H_2O_2 allein, oder endlich irgend ein anderer Körper in der atmosphärischen Luft die betreffenden Reactionen herbeiführe, empfiehlt aber zur Feststellung der Gehaltsschwankungen an dem fraglichen Korbe Thalliumoxydulhydratpapier, das ihm bei seinen Versuchen noch die relativ sichersten Resultate gab und vom Feuchtigkeitsgehalte der Luft unabhängig ist. Vf. machte damit im J. 1879 im Parke der Petersakademie zu Moskau die Beobachtung, dass auf die Intensität der Färbung solcher Papierstreifen Einfluss übt: 1. die Tageszeit (bei Tag ist die Reaction fast ausnahmslos stärker als bei Nacht); 2. die Windrichtung (besonders im Winter: bei Südwinden war die Reaction für Moskau am stärksten); 3. von dem Grade der Umwölkung und der Menge atmosphärischer Niederschläge (je grösser diese letztere, desto schwächer die Reaction). (Z. rusk. chim. obsč. **12**. 14—16. Febr. 1880. [27. December 1879.] Moskau.)

Albert Colson, *Einwirkung des Schwefels auf Wasser*. In einem mit Gasentwickelungsrohr und Hahntrichter versehenen Ballon wurden 500 g Wasser und 50 ccm Salzsäure zum Sieden erhitzt und dann durch den Trichter 1 ccm einer verdünnten Lösung von Natriumhyposulfit (5 g im Liter) eingelassen; die Flüssigkeit trübte sich, wurde aber bald wieder klar, und die aus dem Gasableitungsrohre entweichenden Dämpfe brachten in einer Lösung von Bleiacetat einen Niederschlag von Schwefelblei hervor. Dies wurde 20 Mal wiederholt und dann die Menge des Schwefelbleies bestimmt, wobei sich 0,102 g, entsprechend 0,0136 g S, ergab. Die Flüssigkeit im Ballon enthielt Schwefelsäure, entsprechend 0,0134 g S, im Ganzen 0,027 g S. Da die Gesammtmenge des in den 20 ccm Hyposulfitlösung eingeführten Schwefels 0,0264 (nach der Analyse) betrug, so war die Reaction:

$$S_2O_2 + H_2O = SO_3 + H_2S.$$

Der nascirende Schwefel vermag also das Wasser zu zersetzen, was Vf. noch durch andere Versuche (mit alkalischen Sulfiden) zeigt. (Bull. Par. [N. S.] **34**. 65—69. 20. Juli. [11. Juni.] Paris, Soc. Chim.)

A. Etard und **H. Moissan**, *Darstellung des Selenwasserstoffes*. Wie CHAMPION und PELLET die HBr-Säure durch Einwirkung von Brom auf Paraffin erhielten, so gewannen Vff. den Selenwasserstoff durch Schmelzen von Selen mit *Colophen*, welches man darstellt, indem man in einem Ballon mit Rückflusskühler ein Gemenge von Terpentinöl in verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) mehrere Stunden lang erhitzt. Man destillirt dann und sammelt das über 300° übergehende. Erhitzt man den so erhaltenen Kohlenwasserstoff am Rückflusskühler mit Selen, so beginnt alsbald die Entwickelung von H_2S. — Auch HJ lässt sich auf diese Weise leicht gewinnen. (Bull. Par. [N. S.] **33**. 69. 20. Juli. Soc. Chim.)

Oscar Freiherr von Dumreicher, Ueber die *Einwirkung von Zinnchlorür auf Stickstoffsauerstoffverbindungen*. In dieser Abhandlung werden folgende Versuchsresultate mitgetheilt: 1. Stickoxydul wird weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° von Zinnchlorür verändert. — 2. Stickoxyd geht unter der Einwirkung des Zinnchlorürs zuerst in Hydroxylamin und dann in Ammoniak über. — 3. Salpetrige Säure wird von Zinnchlorür zu Stickoxydul reducirt. — 4. Salpetersäure und deren Salze werden durch Zinnchlorür zu Hydroxylamin, und wenn ein Ueberschuss des Reductionsmittels vorhanden ist, vollständig zu Ammoniak reducirt. Auf Grund dieser Reaction wird eine Methode der Salpetersäurebestimmung angegeben, welche ähnlich der Pugh'schen, aber einfacher und sicherer ist. Salpetersäureäthyläther wird durch Zinnchlorür schon bei gewöhnlicher Temperatur reducirt, am besten, wenn der Ester, das Zinnchlorür und die Salzsäure in Alkohol gelöst sind, Wärme beschleunigt den Process wesentlich. Dieser Process verläuft glatt, es entsteht fast kein Ammoniak, und es eignet sich daher diese Art der Reduction des Esters als eine brauchbare Methode der Darstellung des Hydroxylamins. — 5. Es wurden einige Untersuchungen über die Dichte des Stickoxyduls und über dessen eudiometrische Analyse vorgenommen.

Die Dichtenbestimmungen, welche nach BUNSEN's Methode ausgeführt wurden, ergaben als Dichte des Stickoxyduls (bezogen auf Luft = 1) im Mittel aus mehreren Versuchen bei 10° = 1,52638, bei 30° = 1,52524, bei 50° = 1,52452, bei 100° = 1,52336. Es erreicht demnach das Stickoxydul erst gegen 100° C. die theoretische Dichte; unter dieser Temperatur ist sie etwas grösser.

Die Versuche im Eudiometer haben gelehrt, dass das Stickoxydul, mit einer genügenden Menge von Wasserstoff gemengt, verbrennt, und dass die nach der Verbrennung eintretende Contraction genau der Gleichung entspricht: $N_2O + H_2 = H_2O + N_2$. (Wien. Anz. 1880. 161—62. [15.*] Juli. Wien, Ludwig's Labor.)

Hans Schulze, *Flüssiger Schwefelphosphor.* (J. prakt. Chem. [N. F.] **22.** 113—30. 21. Juli. Freiberg.)

R. Schneider, Ueber das *Atomgewicht des Antimons.* Abfällige Kritik der Arbeit von Kessler 1879. 483. (J. prakt. Chem. [N. F.] **22.** 131—47. 21. Juli. [Mai.] Berlin.)

G. Gustavson, *Chlorsubstitution durch Brom in den Kohlenstoffchloriden.* Die Kohlenstoffchloride CCl_4, C_2Cl_4 und C_2Cl_6 lassen sich leicht in CBr_4, C_2Br_4 und C_2Br_6 überführen, wenn sie kurze Zeit hindurch mit Al_2Br_6 erwärmt wurden. Die Gewinnung von C_2Br_6 gelingt sogar ohne vorhergehende Darstellung des Al_2Br_6, wenn man einfach Al-Stückchen auf eine Lösung von C_2Cl_4 oder C_2Cl_6 in Brom einwirken lässt. (Z. rusk. chim. obsč. **12.** 1. Febr. 1880. [21. Dec. 1879.] Charkow.)

F. Stolba, Ueber die *Einwirkung von Salzsäure auf Kieselfluorkalium und Kieselfluornatrium.* Die Einwirkung der Salzsäure auf die genannten Kieselfluorverbindungen bietet, wie dem Vf. zahlreiche Versuche belehrt haben, ein Mittel dar, dieselben rasch und bequem in die analogen Chlorverbindungen überführen zu können, was für manche analytische Arbeiten wichtig ist, und die bisher übliche Methode, nämlich Erhitzen des Kieselfluormetalles mit überschüssigem Salmiak, vortheilhaft ersetzen kann. Hierbei ist jedoch dieses zu berücksichtigen. Das betreffende Kieselfluormetall muss der betreffenden Behandlung in einem Platingefässe unterzogen werden, weil bei der Einwirkung der Salzsäure Kieselfluorwasserstoffsäure abgeschieden wird, welche auf Glas oder Porcellan einwirken würde. Die zur Zersetzung dienende Salzsäure muss ganz rein sein, sie darf weder Schwefelsäure oder Sulfate noch Chloride enthalten, man muss sie daher vor dem Gebrauche auf ihre Reinheit prüfen. Dieses geschieht am besten, indem man etwa 50 ccm derselben in einer Platinschale im Wasserbade verflüchtigt und einen etwaigen Rückstand untersucht. Es ist nicht nothwendig, concentrirte Salzsäure allein anzuwenden, es genügt auch eine mit Wasser mässig verdünnte Salzsäure. Vf. arbeitet meist mit einem Gemische von 1 Vol. conc. Salzsäure und 2 Vol. Wasser. Ob man übrigens mit conc. oder verdünnter Salzsäure arbeitet, stets muss so viel Flüssigkeit genommen werden, dass sich in derselben das betreffende Kieselfluormetall beim Erhitzen im Wasserbade vollständig löst.

Diese Auflösung wird durch Umrühren mit einem Platinspatel oder einem gebogenen Platindrahte bedeutend erleichtert, und ist es praktisch, sie beim Verdampfen in der Schale zu belassen, da man ihrer wiederholt bedarf. Die Erfahrung lehrt ferner, dass eine einmalige Verdampfung mit Salzsäure nur bei sehr kleinen Mengen von Kieselfluormetall eine vollständige Zersetzung bewirkt, dass man jedoch in der Regel die Operation wiederholen muss. Man übergiesst den Rückstand mit einer genügenden Menge Wasser und sieht zunächst nach, ob sich derselbe vollständig auflöst. Ist alles Kieselfluormetall zu Chlorid umgesetzt worden, so löst sich dasselbe sofort schnell und vollständig auf, während bei Anwesenheit von unzersetztem Kieselfluormetall dasselbe ungelöst zurückbleibt, da es in den Lösungen der Alkalichloride fast unlöslich ist. Da es jedoch am Boden sitzt und schwer wahrgenommen werden kann, muss man einen etwaigen Bodensatz aufrühren.

Hierbei kann man demnach erkennen, bis zu welchem Grade die Zersetzung stattgefunden hat. Wenn nothwendig, setzt man daher wiederum einen reichlichen Ueberschuss von Salzsäure zu und wiederholt das Verdampfen. Soll der Rückstand gewogen oder der Chlorgehalt desselben bestimmt werden, so muss er vorsichtig und scharf getrocknet werden, um einen etwaigen Rückhalt an Salzsäure sicher beseitigen zu können.

Nach des Vf's. bisherigen Versuchen ist das Kieselfluorkalium durch Salzsäure leichter zersetzbar als das Kieselfluornatrium, im ersteren Falle genügten zur vollständigen Zersetzung zumeist zwei Operationen, im letzteren waren zumeist drei nothwendig. Der Grund dieses Verhaltens dürfte in der Schwerlöslichkeit des Chlornatriums in Salzsäure mitbegründet sein, nachdem dieses das unzersetzte abgeschiedene Kieselfluornatrium von der Zersetzung schützen dürfte. (Sitzungsber. der k. böhm. Ges. d. W. [9*.] April. Sep.-Abdr.)

4. Organische Chemie.

C. Vincent und **Delachanal**, Ueber einige Eigenschaften der *Gemenge von Methylcyanid mit Aethyl- und Methylalkohol.* (Ann. Chim. Phys. [5.] 207—17; C.-Bl. 1880. 291.)

F. M. Raoult, Ueber den *Erstarrungspunkt alkoholischer Flüssigkeiten.* Die folgende Tabelle, welche die Erstarrungspunkte von Alkohol-Wassergemengen angiebt, gestattet, den Gehalt derselben genau zu ermitteln.

Erstarrungs-punkt	Gewichtsmenge Alkohol auf 100g Wasser	Procent-gehalt	Erstarrungs-punkt	Gewichtsmenge Alkohol auf 100g Wasser	Procent-gehalt
—0,0°	0,00 g	0,0 Vol.	— 9,0°	21,90 g	21,9 Vol.
—0,5°	1,32 „	1,6 „	—10,0°	23,60 „	23,3 „
—1,0°	2,65 „	3,2 „	—12,0°	27,60 „	26,4 „
—1,5°	3,97 „	4,8 „	—14,0°	31,30 „	29,1 „
—2,0°	5,50 „	6,3 „	—16,0°	35,10 „	31,3 „
—2,5°	6,62 „	7,8 „	—18,0°	39,00 „	33,8 „
—3,0°	7,95 „	9,2 „	—20,0°	42,80 „	36,1 „
—3,5°	9,27 „	10,6 „	—22,0°	46,60 „	38,3 „
—4,0°	10,60 „	11,8 „	—24,0°	50,60 „	40,0 „
—4,5°	11,90 „	13,1 „	—26,0°	54,80 „	41,6 „
—5,0°	13,00 „	14,2 „	—28,0°	59,20 „	43,7 „
—6,0°	15,30 „	16,4 „	—30,0°	64,60 „	46,2 „
—7,0°	17,80 „	18,7 „	—32,0°	70,00 „	47,9 „
—8,0°	19,80 „	20,4 „			

(Ann. Chim Phys. [5.] **20**. 217—30. Juli.)

S. Winogradoff, Ueber die *Einwirkung von Chloraluminium auf Chloracetyl*. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:

$$Al_2Cl_6 + 4C_2H_3OCl = 4HCl + 2Al_3C_4H_4O_2$$

bei der Temperatur von 30—40°.

Das feste Product:

$$CH_3.CO.CH = COAlCl_3$$

zersetzt sich mit Wasser unter Entwickelung von Kohlensäure (1 Mol. CO_2 aus je 2 Mol. der Verbindung) und Acetonbildung. (Z. rusk. chim. obšč. **12**. 4. Februar 1880. [22. Decbr. 1879.])

J. Bogomoletz, Ueber die *Einwirkung von Zinkmethyl auf Chloracetyl verschiedener Chlorirungsstufen*. Vf. erhielt bei Anwendung von Trichloracetylchlorür *Pentamethyläthol*, bei Anwendung von Dichloracetylchlorür *Dimethylisopropylcarbinol*. (Z. rusk. chim. obšč. **12**. 11. Febr. 1880. [26. Dec. 1879.] Petersburg.)

Arthur Richard Friedrich, Ueber die *Zersetzung der Brommethakrylsäure durch Aetzkali*. Dieselbe wurde zuerst von Kekulé und von Cahours durch Kochen der wässrigen Lösung der citeadibrombernsteinsauren Salze dargestellt und von beiden als Monobromkrotonsäure bezeichnet, bis Geromont fand, dass sie durch Natriumamalgam und Wasser in Isobuttersäure übergeführt wird. Sie muss demnach als Bromsubstitutionsproduct der Methakrylsäure aufgefasst und Brommethakrylsäure genannt werden. Vf. beschreibt die Darstellung derselben nach dem von Kekulé und von Cahours angegebenen Verfahren, wobei er auch ein von diesen erwähntes aldehydartiges Nebenproduct, welches sich als *Propylaldehyd* erwies, erhielt. Dann theilt er seine Versuche über die Einwirkung von Kalilauge bei höherer Temperatur mit, aus denen sich ergiebt, dass dadurch, abgesehen von einer kleinen Spur einer hochmolecularen, in Wasser schwer löslichen Säure, Bromkalium, Kaliumcarbonat, Allylen, Grubengas und Essigsäure entstehen. Die Allylenbildung erfolgt ohne Zweifel nach

$$CH_3—C.COOK=CHB + 2KOH = KBr + K_2CO_3 + H_2OCH_3—C\equiv CH,$$

wogegen Essigsäure und Grubengas nach

$$CH_3—C.COOK=CHBr + 3KOH = KBr + K_2CO_3 + CH_4 + CH_3—COOK$$

entstehen. (Dissertat. Würzburg 1878; Lieb. Ann. **203**. 351—362. 3. Juli.)

E. Duvillier, Ueber *Amido- α-Oxybuttersäuren*. (Ann. Chim. Phys. [5.] **20**. 185 bis 207. C.-Bl. 1879. 309.)

Ed. Bourgoin, Ueber die *Einwirkung von Brom auf Malonsäure*. Die ersten Glieder der Reihe der zweibasischen Säuren mit 8 Aeq. Sauerstoff geben durch Einwirkung von Brom Producte, deren Natur in Beziehung steht zu der molecularen Structur, d. h. zu den Mengen C und H, welche diese Säuren in ihrem Moleküle enthalten. Im Jahr 1847 hat Cahours gezeigt, dass die alkalischen Oxalate durch Brom in CO_2 und alkalische Carbonate umgewandelt werden. Der Vf. seinerseits hat gezeigt, dass, wenn man Brom auf eine concentrirte Lösung von Oxalsäure einwirken lässt, ein lebhaftes Aufbrausen eintritt, wobei CO_2 und HJ entstehen:

$$C_4H_2O_8 + Br_2 = 2HBr + 2C_2O_4.$$

Die Bernsteinsäure giebt ausser Br-Substitutionsproducten Tetrabromäthan, isomer mit dem Perbromacetylen und Dibromäthylenbromid:

$$C_8H_6O_8 + 4Br_2 = 4HBr + 2C_2O_4 + C_2H_2Br_4$$

Die Malonsäure, welche zwischen der Oxal- und Bernsteinsäure steht, verhält sich analog. In der Voraussetzung, dass sie mit Brom Vierfachbromkohlenstoff geben würde, nach:

$$C_6H_4O_8 + 4Br_2 = 2C_2O_4 + C_2Br_4,$$

erhitzte der Vf. in geschlossenen Röhren folgendes Gemenge: 5 g Malonsäure, 10 ccm Brom und 12 ccm Wasser. Anfangs scheint die Einwirkung leicht von Statten zu gehen, denn sie beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter freiwilliger Erhitzung; gegen 50 bis 60° entwickelt sich Kohlensäure; allein bei 120° ist die Reaction selbst nach 18 Stunden bei weitem noch nicht vollendet. Nach abermals 18 stündiger Erhitzung auf 145° beobachtet man zwei Schichten: eine obere wässerige, welche das überschüssige Brom enthält, und eine untere von schwach ätherischem Geruche. Beim Oeffnen der Röhren entweicht CO_2 und HBr. Dasselbe Resultat wird rascher erhalten, wenn man auf 170° ein Gemenge von 5,2 g Malonsäure, 8 ccm Brom und 12 ccm Wasser erhitzt. Die wässerige Schicht scheidet nach einer geringen Concentration eine beträchtliche Menge einer bromirten, gut krystallisirten Säure ab, welche die Zusammensetzung der Tribromessigsäure hat und bei 135° schmilzt, wie die, welche Gal durch Einwirkung von Wasser auf Tribromacetyl erhielt. — Die untere Schicht ist nach dem Waschen mit verdünnter Kalilauge farblos, angenehm ätherisch riechend an Chloroform erinnernd, süss schmeckend; sie erstarrt etwas unter 0° und destillirt bei 150—152° vollständig, kurz sie besitzt alle Eigenschaften und auch die Zusammensetzung des *Bromoforms* C_2HBr_3.

Die Leichtigkeit, mit welcher die Malonsäure mit Brom Kohlensäure entwickelt, könnte glauben lassen, dass sich erst Essigsäure bildet, welche dann Tribromessigsäure giebt, die sich dann ihrerseits in Bromoform und CO_2 spaltet. Indess hat sich diese Annahme nicht bestätigt. Denn wenn man Malonsäure, Brom und Wasser im Wasserbade erhitzt, entsteht eine kleine Menge Essigsäure, welche man durch Destillation gewinnen kann, und hieraus erklärt sich die schliessliche Bildung der Tribromessigsäure. Wenn man aber statt Malonsäure Essigsäure nimmt, indem man folgendes Gemenge: 4 g Essigsäure, 10,7 ccm Brom und 12 ccm Wasser erhitzt, so bleibt alles selbst nach sechsstündigem Erhitzen auf 160° homogen. Man muss demnach schliessen, dass die Malonsäure zum grössten Theile wenigstens durch Brom unter Bildung wenig beständiger gebromter Säuren angegriffen wird, so dass die Endreaction die folgende ist:

$$C_6H_4O_8 + 3Br_2 = 2C_2O_4 + 3HBr + C_2HBr_3,$$

welche man mit der, die zur Entstehung von Tetrabromäthan aus Bernsteinsäure führt, vergleichen kann. (C. r. **91**. 121—24. [12.*] Juli.)

B. Petrieff, Bemerkungen zu vorstehender Notiz von Bourgoin: Ueber die *Einwirkung von Brom auf Malonsäure.* Vf. erinnert daran, dass er die Einwirkung des Broms auf Malonsäure bereits vor 5 Jahren studirt habe. Er hat damals die Substitutionsproducte Mono- und Dibrommalonsäure beschrieben und seitdem gezeigt, dass sich durch Einwirkung von überschüssigem Brom und Wasser: Kohlensäure, Di-, Tribromessigsäure und zuletzt Bromoform bildet. Der einzige Unterschied zwischen Bourgoin's und des Verfassers Untersuchungen besteht darin, dass jener im geschlossenen Röhren auf ziemlich hohe Temperatur erhitzt, während die Reaction bei gewöhnlichem Drucke eine gewöhnliche Temperatur bewirkt. (C. r. **91**. 232. [26.*] Juli.)

S. Tanatar, *Trioxymaleïnsäure*, $C_4H_4O_7$. Diese entsteht aus Maleïnsäure durch Oxydation mittels übermangansaurem Kali. Durch Analyse verschiedener Salze und Aether gelangt Vf. zu folgender vergleichender Zusammenstellung:

COOH—CH=CH—COOH	COOH—CH_2—C″—COOH
Fumarsäure	Maleïnsäure
COOH—COH=COH—COOH	COOH—$C(OH)_2$—CO—COOH
Dioxyfumarsäure	Trioxymaleïnsäure

(Ber. Chem. Ges. **13**. 1383—88. 26. Juli. [27. Juni.] Odessa.)

Gust. Andreoni, Ueber die *Citronensäure.* Durch Grimaux und Adam (S. 484) veranlasst, theilt Vf. folgende Resultate vorläufig mit. Aepfelsäure-Triäthylester löst Natrium auf und giebt ein braunes Product, welches, mit Bromessigsäureäther destillirt, ein Destillat giebt, in dem (wahrscheinlich) *Aethylcitronensäure* enthalten ist. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1394—95. **26**. [9.] Juli. Rom.)

A. Villiers, Ueber die *Aetherification der Schwefelsäure.* Die Schwefelsäure kann in ihrer Eigenschaft als zweibasische Säure mit Alkohol einen sauren und einen neutralen Aether geben; aber die Menge des letzteren ist ausserordentlich gering, wie früher gezeigt

wurde (S. 488), und man kann sehr annähernd die Menge der in Aethylschwefelsäure umgewandelten Säuren ausdrücken, wenn man das Doppelte der thatsächlich neutralisirten Säure nimmt. BERTHELOT hat gezeigt, dass die Geschwindigkeit, mit der die Aetherification der Schwefelsäure erfolgt, von den Versuchsbedingungen abhängt, und dass die Menge der neutralisirten Säure einer Grenze zustrebt, welche niedriger ist, als bei der Aetherification der organischen Säuren. Er hat ferner gezeigt, dass diese Grenze bei andauernder Einwirkung einer Temperatur von 100° niedriger wird, und hat dies durch die Entstehung von gewöhnlichem Aether erklärt.

Dieses Zurückgehen der Grenze ist eine allgemeine Erscheinung, welche man bei allen Mischungsverhältnissen beobachtet, sobald man nur die Erhitzung auf 100° hinreichend lange fortsetzt; es bildet sich dann ein neues Gleichgewicht, verschieden von dem, welches bei gewöhnlicher Temperatur eintritt, und bei dem der gewöhnliche Aether eine Rolle spielt. Folgende Tabelle giebt ein Bild von dem Zurückgehen der Grenze bei 100° für Gemenge von $S_2H_2O_8$ mit

	Sogleich	Nach 1/4	2 1/2	26	69	154 Stunden
$C_4H_6O_2$ . . .	59,0	58,0	49,3	45,5	45,5	— p. c.
$2C_4H_6O_2$. . .	74,6	72,2	64,3	46,5	45,5	44,1 „
$4C_4H_6O_2$ . . .	83,2	—	76,0	53,9	34,7	32,1 „

Das Zurückgehen beginnt also schon nach 1/4 Stunde. Nach einer genügenden Zeit ist die ätherificirte Menge beim ersten Gemisch um etwa 1/4, beim zweiten um 2/5 und beim dritten um 2/3 vermindert. Auch für Gemenge mit noch weniger Säure sinkt die Grenze, aber langsamer und konnte selbst nach 154 stündigem Erhitzen auf 100° nicht erreicht werden.

Indess ist die Grenze des Zurückgehens für Gemenge, die sehr reich an Alkohol sind, wieder weniger tief, und es scheint ein gewisses Maximum zu existiren, welches einem bestimmten Mischungsverhältnisse der ursprünglichen Flüssigkeit entspricht.

Auch mit Gemengen, welche von Anfang an Wasser enthalten, tritt das Zurückgehen der Aetherificationsgrenze ein, und zwar in noch erhöhtem Masse; dies zeigt folgende Tabelle für Gemenge von $S_2H_2O_8 + C_4H_6O_2$ mit

	Sogleich.	Nach 1/4	2 1/2	69	154 Stunden
1/2HO . .	53,0	49,9	42,7	38,2	37,0 p. c.
1HO . .	48,4	—	39,3	35,7	33,8 „
2HO . .	40,0	—	34,1	28,0	27,5 „

Der Vf. hat sich überzeugt, dass dies Zurückgehen ausschliesslich der Bildung von gewöhnlichem Aether zugeschrieben werden muss, so dass man aus der Variation des Aetherificationscoëfficienten auf die Menge des gebildeten Aethers schliessen kann. Diese Vorgänge treten auch unterhalb 100° ein, wie sich aus folgender Tabelle für 48° ergiebt und für Gemenge aus $S_2H_2O_8$ +

	Sogleich.	Nach 69	142	221 Tagen
$C_4H_6O_2$ . . .	59,0	48,7	44,5	44,5 p. c.
„ + 1/2HO	53,0	42,1	37,9	37,4 „
„ + 1HO	48,4	39,4	36,0	33,6 „

Es wird also hier dieselbe Grenze erreicht wie bei 100°.

Endlich beobachtet man denselben Vorgang auch bei gewöhnlicher Temperatur.

Diese Versuche zeigen also deutlich, dass für Gemenge von Schwefelsäure und Alkohol zwei verschiedene Gleichgewichtszustände eintreten, je nachdem sich dabei Aethyläther bildet oder nicht. Der letztere scheint übrigens, allerdings mit sehr verschiedener Geschwindigkeit, bei jeder Temperatur zu entstehen. Das erste Gleichgewicht wird sehr rasch erreicht (für gleiche Aeq. Alkohol und Säure in einigen Stunden), worauf sich das zweite Gleichgewicht allmälig herstellt. Es folgt daraus, dass der Aetherificationscoëfficient anfangs rasch wächst und durch ein Maximum geht, welches, wenn die Temperatur nicht zu hoch ist, dem unbeständigen Gleichgewicht entspricht, dass sich herstellte, so lange noch kein Aethyläther gebildet ist. Hiernach wird der Aetherificationscoëfficient wieder kleiner und strebt einem Minimum zu, welches unabhängig von der Temperatur ist. Man begreift übrigens, dass das Maximum grösser oder kleiner sein kann. Wenn die Aetherification der Schwefelsäure und ihre Umwandlung in Schwefelweinsäure und in neutralen Schwefelsäure-Aethyläther bei höherer Temperatur beginnt, so kann sich gleich von Anfang an Aethyläther bilden, und das Maximum wird infolge dessen kleiner sein, als das bei gewöhnlicher Temperatur.

Endlich hört, wie für die Hydrosäuren, auch hier die Aetherification bei einer gewissen Verdünnung ganz auf, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur ganz ebenso wie bei 100°. (C. r. **91.** 124—27. [12.*] Juli.)

A. Menschutkin, Ueber die *Aetherification einbasischer ungesättigter Säuren.* Die Arbeit schliesst sich an des Vf's. frühere Untersuchungen über den Einfluss der Isomerie

auf die Esterbildung an (S. 22). Aus der Reihe der Akrylsäure wurde die Croton- und die Hydrosorbinsäure untersucht, aus der folgenden Reihe die Sorbinsäure, ferner von den aromatischen Säuren die Benzoë-, Paratoluyl-, die Phenylessigsäure, Phenylpropionsäure und Cuminsäure, und endlich noch die Zimmtsäure. Die Aetherification dieser Säuren zeigt eine auffallende Uebereinstimmung mit jener der gesättigten Säuren. (Z. rusk. chim. obsč. **12**. 3. Febr. 1880. [21. Dec. 1879.])

F. Krafft, Ueber Gewinnung von *Laurinaldehyd*, $C_{12}H_{24}O$, *Myristinaldehyd*, $C_{14}H_{28}O$, *Palmitinaldehyd*, $C_{16}H_{32}O$, *Stearinaldehyd*, $C_{18}H_{36}O$. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1413—18. 26. [14.] Juli. Basel.)

C. Friedel und **A. Ladenburg**, Die *Aethylreihe des Siliciums*. (Lieb. Ann. **203**. 241—55; C.-Bl. 1880. 326.)

P. Latschinoff, Ueber die *Cholecamphersäure und ihre Beziehung zur Cholansäure*. Die Cholecamphersäure, durch Oxydation von Cholsäure mittels Salpetersäure erhalten, dreht rechts: $[\alpha]_D = +56^\circ 10'$. Die Löslichkeit in Wasser und Alkohol bei verschiedenen Temperaturen wird im Originale durch eine Tabelle gegeben. Die frühere Vermuthung, dass die von Tappeiner aus Cholsäure erhaltene Cholansäure sich von der Cholecamphersäure nur durch die Elemente des Wassers unterscheide:

$$C_{20}H_{28}O_6 + 2H_2O = 2C_{10}H_{16}O_4$$

hat sich durch Einwirkung wasserentziehender Mittel (Schwefelsäure, Salzsäure) auf Cholecamphersäure, sowie durch Aetherification derselben, umgekehrt aber auch durch Umwandlung der Cholansäure in Cholecamphersäure durch Wasseraddition bestätigt. Schon Tappeiner zeigte, dass die Cholansäure beim Erwärmen mit Salpetersäure in Choloidansäure übergehe; Vf. seinerseits hat in seiner letzten Abhandlung bewiesen, dass Choloidansäure nur unreine Colecamphersäure sei. Es blieb demnach nur der Beweis übrig, dass bei jener Reaction gar keine Oxydation vor sich gehe, sondern die Cholansäure einfach unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Cholecamphersäure übergehe. Bei Wiederholung des Tappeiner'schen Versuches fand Vf., dass ganz reine Cholansäure selbst beim Kochen mit gleichen Theilen Salpetersäure von 1,37 spec. Gew. und Wasser sehr schwierig gelöst wird, dass aber in einer stärkeren Säure eine vollkommene Auflösung gelingt; dabei ist sogar nach anhaltendem Kochen keine Oxydation bemerkbar; es entwickeln sich keine rothen Dämpfe und die Lösung bleibt fast farblos. — Nichtsdestoweniger wird hierdurch nahezu die ganze Menge Cholansäure zu Cholecamphersäure umgewandelt. Zum Beweise wurde die salpetersaure Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit Wasser gewaschen und in das Bariumsalz übergeführt. In der Lösung desselben brachte Kohlensäure eine kaum merkliche Trübung hervor, auch bildete sich beim Kochen kein Niederschlag; auf Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol und Umrühren bildete sich jedoch der charakteristische krystallinische Niederschlag von cholecamphersaurem Barium. Ausser geringen Mengen unzersetzt gebliebener Cholansäure lassen sich bei dieser Reaction keine anderen Producte nachweisen. Es ist demnach klar, weshalb Tappeiner durch Oxydation von Chols. mit Chromsäuremischung Cholansäure, Vf. dagegen statt dieser durch Einwirkung von Salpetersäure auf Cholsäure Cholecamphersäure erhielt.

Es läge die Frage nahe, ob nicht die Formel der Cholecamphersäure zu verdoppeln sei, um damit ihr Verhältniss zur Cholansäure deutlicher auszudrücken; es scheint jedoch, dass mit demselben Rechte die Formel für Cholansäure durch 2 dividirt werden müsste und letztere folgendermassen zu schreiben wäre: $C_{10}H_{14}O_3$ statt $C_{20}H_{28}O_4$. Dann wäre der Ausdruck für die Bariumsalze:

$$(C_{10}H_{13}BaO_3 + C_{10}H_{14}O_3) \text{ und } (3C_{10}H_{13}BaO_3 + C_{10}H_{12}BaO_3).$$

(Ber. Chem. Ges. **13**. 1052—60. 14. Juni. [April.] Petersburg, Forstw. Inst.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

P. Miquel, Ueber die *atmosphärischen Bacterien*. (C. r. **91**. 64—67. [5.*] Juli.)

Bouchut, Ueber ein *Verdauungsferment des Feigenbaumes*. Wie Carica papaya, so enthält auch der gewöhnliche Feigenbaum ein Verdauungsferment. 5 g Milchsaft, im April gewonnen, gab nach dem Gerinnen ein harziges Coagulum und eine wässerige Flüssigkeit. Er wurde mit 60 g Wasser und 10 g Fibrin auf 50° erwärmt. Nach einigen Stunden war das Fibrin angegriffen und am Abend gelöst unter Hinterlassung eines geringen weisslichen Rückstandes. Es wurden nun in dieselbe Flüssigkeit zuerst noch 10 g Fibrin, welche nach 12 Stunden verdaut waren, dann 12 und später 15 g gebracht und dies 8 mal in Zwischenräumen von 1 bis 2 Tagen wiederholt, so dass im Ganzen 90 g Fibrin verbraucht waren. Jede Portion war nach weniger als 24 Stunden gelöst. Die Lösung besass den Geruch einer guten Boullion, ohne Spur von Fäulniss. Nach einem Monat wurde der Versuch beendigt. Die Fibrinlösungen hatten sich während der ganzen Zeit ohne Fäulniss erhalten

und ihren Geruch nach frischem gekochtem Fleische, verbunden mit dem aromatischen Geruche des Feigensaftes, bewahrt. (C. r. **91.** 67—68. [5.*] Juli.)

L. Boutroux, Ueber eine *neue Gährung des Traubenzuckers*. Der Vf. berichtigt einen Irrthum, den er in seiner Arbeit: Ueber die *Milchsäuregährung* (S. **78.** 294) begangen hat: Die Säure, welche sich bei dem von ihm studirten Gährungsvorgange bildete, ist nicht Milchsäure. Er beschreibt ihre Eigenschaften, Formel und Salze und findet, dass sie identisch mit der *Glukonsäure* von Hlasiwetz und Habermann ist. Ihre Entstehung aus dem Traubenzucker erfolgt nicht durch Spaltung, sondern durch einfache Oxydation. (C. r. **91.** 236 bis 38. [26.*] Juli.)

v. Nägeli, Ueber *Wärmetönung bei Fermentwirkungen*. (Pflüg. Arch. **22.** 310—24. 20. Juli. München.)

G. Le-Bon und **G. Noël**, Ueber das *Vorkommen von Blausäure und anderer Producte im Tabaksrauch*. Die Vff. haben aus dem Tabaksrauche hergestellt: 1. Blausäure, 2. ein Alkaloid von angenehmem Geruche, welches ebenso giftig ist, wie das Nicotin, 3. mehrere noch nicht näher bestimmte aromatische Substanzen. (C. r. **90.** 1538. [28.*] Juni.)

Edward Schunck, Ueber *modificirtes Chlorophyll von Eucalyptus globulus*. (Chem. N. **42.** 31—33. 16. Juli. Manchester. Lit. ord. Phil. Soc. [6.*] April.)

D. Cech, *Analyse des Guslitzer Hopfens*. (Z. rusk. chim. obsč. **12.** 300—304. Mai. 1880.)

Adolf Stöhr, Untersuchungen über *den Einfluss des Lichtes auf die Chlorophyllbildung* bei intermittirender Beleuchtung. Die Resultate der Untersuchungen lassen sich kurz folgendermassen zusammenfassen: Werden etiolirte Keimlinge von Gerste oder Hafer beleuchtet, so lässt sich nach fünf Minuten die erste Spur von Chlorophyll spectroskopisch nachweisen. Der gleiche Effect wird auch erzielt, wenn fünf Minuten hindurch in dem Verhältnisse von 1 : 1 Secunde intermittirend beleuchtet wird. Daraus ergibt sich, dass bei der Entstehung des Chlorophylls in der Pflanze bei continuirlicher Beleuchtung Licht im Ueberschusse geboten wird. Aus den Beobachtungen folgt ferner, wie auch aus anderen Gründen, welche Wiesner früher in seiner Schrift „Ueber die Entstehung des Chlorophylls" beigebracht hat, dass die Bildung dieses Farbstoffes im Lichte ein Process photochemischer Induction ist. Weitere Untersuchungen haben ergeben, dass die Zerstörung des Chlorophylls durch Oxydation im Lichte entweder gar nicht, oder doch mit Hülfe der benutzten Methode nicht nachweisbar photochemisch inducirt wird. (Wien. Anz. 1880. **159.** [15.* Juli. Wien, Pflanzenphysiol. Inst.)

P. Kostitscheff, *Ueber die Phosphorsäure-Verbindungen der Ackererde*. Vf. tritt der üblichen Ansicht, wonach sich die Phosphorsäure in der Ackererde lediglich mit Eisenoxyd und Thonerde verbunden vorfindet, entgegen. (Z. rusk. chim. obsč. **12.** 18—19. Febr. 1880. [27. Decbr. 1879.] Petersburg.)

J. Seegen und **F. Kratschmer**, Die Natur des *Leberzuckers*. Derselbe ist ausschliesslich Traubenzucker. (Pflüg. Arch. **22.** 206—14. 30. Juni. Wien.)

J. Seegen und F. Kratschmer, Ueber *Zuckerbildung in der Leber*. Die positiven Resultate ihrer Untersuchung fassen die Vff. folgendermassen zusammen:

1. Bei allen von ihnen untersuchten Thieren enthielt schon das erste unmittelbar nach dem Tode oder dem lebenden Thiere entnommene Leberstück eine bemerkenswerthe Zuckermenge. Die Zuckermenge betrug 0,5—0,6 p. c., und diese Menge fanden sie in Lebern, die dem lebenden Thiere excidirt, und die innerhalb weniger Secunden nach der Excision in siedendes Wasser getaucht waren, wie in solchen Lebern, bei denen bis zum Eintragen in siedendes Wasser drei Minuten verstrichen waren. Bernard hatte die Entdeckung des Zuckergehaltes der Leber an der todten Leber gemacht und daraus die vitale Glykogenie gefolgert. Pavy hatte diese vitale Glykogenie geleugnet und die Zuckerbildung für einen postmortalen Process angesehen. Er fusste wie Bernard auf der Anschauung, dass das Material für die Zuckerbildung ausschliesslich das Glykogen sei, und dass ein Ferment das Vehikel sei, durch welches die Umwandlung herbeigeführt werde. Nach Bernard war dieses Ferment schon im Leben wirksam, während nach Pavy dasselbe erst nach dem Tode zur Wirksamkeit gelangte. Durch die Entdeckung der Vff., dass der Leberzucker von dem durch Fermente gebildeten Zucker wesentlich verschieden sei, war es schon unwahrscheinlich geworden, dass bei der Bildung des Leberzuckers ein Ferment betheiligt sei. Pavy's Hauptstütze für seine Theorie der postmortalen Zuckerbildung waren die Versuche mit Lebern, die unmittelbar nach der Excision in eine Kältemischung und in siedendes Wasser eingetragen waren. Er dachte sich, dass durch diese Vorgänge die Fermentbildung gehemmt sei, dass dadurch der Zustand, wie er im Leben besteht, erhalten werde und daher kein Zucker sich entwickeln könne. Wenn es auch wirklich wahr wäre, wie Pavy und andere meinten, dass eine so behandelte Leber keinen Zucker enthalte, wäre nach den heutigen Beobachtungen durchaus für Pavy's Anschauungen nichts bewiesen. Durch Kochen und Frieren konnte nicht das Ferment zerstört werden, wenn ein solches an dem Zuckerbildungsprocesse unbetheiligt ist, aber es ist denkbar, dass durch diese Vorgänge jenes Material zerstört wird, aus welchem ganz oder theilweise der Leberzucker gebildet wird, und welches vielleicht während des Lebens ausschliesslich die Zuckerbildung

versorgt. Durch Kochen und Frieren wurde also nicht der intra vitam befindliche Zustand fixirt, sondern derselbe wurde geradezu aufgehoben. Bernard hat, um Pavy's Einwürfe, dass er seine glykogene Theorie nur durch Erfahrungen an todten Lebern gestützt hat, zu bekämpfen, in neuerer Zeit auch Versuche an der Leber lebender Thiere gemacht (Critique expérimentale sur la fonction glycogenique du foie. C. r. **86**. 1877). Er hat an Hunden und Kaninchen operirt. Er hat ein Leberstück abgebunden, ausgeschnitten und in kochendes Wasser eingetragen. Er hat nach 20—30 Minuten, in einem Versuche nach einer Stunde, dem lebenden Thiere ein zweites Leberstück excidirt. Das erste wie die spätern dem lebenden Thiere entnommenen Leberstücke ergaben 2—3 per Mille Zucker. Aehnliche Versuche an lebenden Thieren wurden von Dalton (Sugar formation in the liver. Transactions of the New-York academy 1871.) angestellt, und er erhielt zwischen 2—4 per Mille Zucker. Pavy (The Croonian lectures on certain points connected with Diabetes. 1878.) kritisirt in einer neuen Arbeit Bernard's Versuch und wendet insbesondere gegen denselben ein, dass B. zu wenig Wasser angewendet habe, 60 grm. für 20 grm. Leber, und dass durch die eingetragene Leber das kochende Wasser abgekühlt wurde, dass das Ferment nicht zerstört wurde, im Gegentheile in der höheren Temperatur energischer auf die Umwandlung des Glykogens gewirkt habe. Pavy führt auch Versuche an lebenden Thieren aus, und er erhält 0,2—0,5 per Mille Zucker. Dieses Resultat ist schon weit verschieden von dem was Pavy früher erhielt und differirt eigentlich von Bernard nur in der Quantität. Die Thatsache, dass das Leberstück, welches dem lebenden Thiere entnommen wird, Zucker enthalte, ist nun auch von Pavy festgestellt.

Die Vff. erhielten nun nahezu zweimal so viel Zucker von dem ersten Leberstück, als Bernard und Dalton erhalten hatten. Es erklärt sich dies einfach dadurch, weil sie die Leber bis zur Erschöpfung des Zuckergehaltes behandelt, was diese Beobachter nicht gethan hatten. Bernard giebt an, dass er die Leber kochte, in einem Mörser verrieb, abermals kochte und in der Abkochung den Zucker bestimmte. Dalton hat den Leberbrei noch einmal abgepresst. Pavy hat ihn einfach durch Mousselin filtrirt. Die Vff. haben den Leberbrei unzähligemal gekocht und wieder abgepresst, und es dauerte oft 6—8 Stunden, ehe sie die letzten Abpressungen zuckerfrei erhielten.

2. Das wichtigste Ergebniss der Untersuchungen ist, dass der Leberzucker nicht wie Bernard meinte, ausschliesslich aus Glykogen entsteht, sondern dass er unzweifelhaft auch aus anderem Material gebildet wird. Es ist denkbar, dass der gesammte Leberzucker nicht aus Glykogen entstehe, und dass das fehlende Glykogen in anderer Weise umgesetzt werde, darüber geben die Untersuchungen keinen Aufschluss, sie lehren nur unzweifelhaft, dass ein Theil des Leberzuckers nicht auf Kosten des Glykogens entstehen kann und aus anderer Quelle stammen muss. Ueber die Natur dieses Bildungsmaterials vermögen die Vff. vorläufig nichts zu sagen, darüber müssen weitere Untersuchungen Aufschluss geben.

3. Die Untersuchungen am Kalbe geben das sehr bemerkenswerthe Resultat, dass nicht blos der Leberzucker, sondern dass auch dasjenige Kohlehydrat, welches durch Erhitzen mit Säuren in Zucker umgewandelte wird (Glykogen oder Dextrin), in der todten Leber neu gebildet werden kann.

4. Das Leberglykogen erfährt erst, nachdem die Leber lange Zeit aus dem Körper entfernt ist, im Allgemeinen erst nach 48 Stunden eine wesentliche Abnahme, es scheint also in der Leber weit widerstandsfähiger als dies bisher nach Bernard angenommen wurde.

5. Nur bei Kaninchen tritt eine energische Umsetzung des Glykogens gleich nach dem Tode auf. Die grosse Zuckermenge, die gleichzeitig entsteht, macht es wahrscheinlich, dass auch der gesammte Zucker auf Kosten des rasch zerfallenden Glykogens gebildet wird. Der Glykogenverlust beträgt aber weit mehr als der nachweisbaren Zuckerzunahme entspricht. Weitere Untersuchungen müssen darüber Aufschlüsse geben, ob diese rasche Umwandlung des Glykogens nur dem Kaninchen zukommt.

P. Vieth, Betrachtungen über das *Milchserum und sein Verhalten im Feser'schen Laktoskop.* (Forschungen auf dem Geb. der Viehhaltung **2**. 349—73. Juli. Baden.)

C. Preusse, Ueber den *Inhalt einer Lymphcyste.* 250 ccm des Inhaltes einer Lymphgefässgeschwulst am Halse eines kleinen Kindes hatte folgende Zusammensetzung: Trockensubstanz 4,365 p. c. Davon organ. Subst. 3,4925 p. c., Asche 0,8725 p. c., Eiweiss 3,3650 p. c., Extractivstoffe 0,1275 p. c. — Die Asche bestand aus 4,64 K, 39,47 Na, 0,55 Mg, 2,02 Ca, 11,75 Cl, 3,48 PO_4, 0,86 SO_4. Eine andere Probe: Trockensubstanz 4,2193 p. c., darin 3,3627 organ. Substanz, 0,8566 Asche, 3,257 Eiweiss, 0,1057 Extractivstoffe. (Z. f. physiol. Chem. **4**. 282—83. 10. Juli. [1. Juni.] Berlin.)

E. W. Hamburger, Ueber die *Aufnahme und Ausscheidung des Eisens.* Der normale Eisenstoffwechsel ist ein verhältnissmässig geringer. Die Galle befördert weit weniger Eisen nach aussen als der Harn. Im günstigsten Falle nimmt von dem im Fleische verzehrten Eisen der 3. Theil seinen Weg durch Nieren und Leber, was von dem Reste überhaupt noch aufgenommen werden mag, wird durch andere, sich in den Darm ergiessende

Secrete abgeschieden. Zur gewöhnlichen Kost innerlich verabreichte Eisenpräparate werden resorbirt, aber nur in auffällig geringer Menge. Die Eisenaufnahme macht sich dadurch bemerklich, dass einige Zeit, nachdem mit der Verabreichung des Präparates begonnen, und noch einige Zeit, nachdem mit der Eisenzufuhr aufgehört wurde, der Harn mehr Eisen enthält, als in der Norm, aber in einer Form, in welcher es im frischen Harn direct nicht nachweisbar ist. Die Galle dagegen betheiligt sich an der Ausscheidung des aus Eisensalzen aufgenommenen Eisens nicht in merkbarer Weise. Da nun auch die übrigen Darmsecrete nach Zufuhr von Eisensalzen keine irgend wesentlichen Eisenmengen ausführen, so erscheint die Resorption von Eisensalzen aus dem Darme überhaupt als eine sehr geringe. (Z. f. phys. Chem. **4.** 248—52. 10. Juli. [7. Mai.] Prag.)

J. Schiffer, Ueber das *Vorkommen und die Entstehung von Methylamin und Methylharnstoff im Harne.* Lässt man den menschlichen Harn ausser Acht, so enthält der normale Harn mit Fleisch genährter Hunde eine primäre Aminbase, die durch Kalkmilch in der Kälte vollständig ausgetrieben wird. Der normale Harn mit Pflanzen gefütterter Kaninchen enthält eine solche Base gar nicht, oder höchstens in geringen Spuren. Bringt man aber diesen Thieren Kreatin bei, so giebt ihr Harn, wie Vf. zeigt, dann ebenfalls Isonitrilreaction. Es gelingt aber nicht, die hier vorhandene Aminbase durch das Schlösing'sche Verfahren, Destillation mit Kalkmilch, auszutreiben; erst durch energischere Zersetzungsmittel, wie Destillation mit starken Alkalien, kann sie gewonnen werden. Andererseits zeigte sich, dass der Harn eines Hundes, der bei Fleischfütterung starke Isonitrilreaction gab, nach Milchfütterung diese Reaction verlor. Daher darf man wohl schliessen, dass die Substanz, von der dieselbe herrührt, vom Kreatin stammt. Da sie durch Kalkmilch ausgetrieben wird, so kann sie nur Methylamin sein. Man würde demnach anzunehmen haben, dass die Methylguanidingruppe des Kreatins im Hundekörper in Ammoniak, Methylamin und Kohlensäure übergeht. Es ist das Nächstliegende anzunehmen, dass auch im Kaninchenkörper sich zunächst die gleiche Zersetzung des Kreatins vollzieht und dass das Methylamin dann im Körper in Methylharnstoff übergeht und als solcher zur Ausscheidung kommt. Um diesen Analogieschluss durch einen Versuch zu stützen, wurden einem Kaninchen 5 mg salzsauren Methylamins in den Magen gebracht, nachdem vorher die Blase ausgepresst war. Am nächsten Tage hatte das Thier noch keinen Harn entleert. Durch Ausdrücken der Blase wurden 21 ccm gewonnen. Diese Portion wurde in den Schlösing'schen Apparat gebracht und 2 Tage darin gelassen. Die Normalschwefelsäure gab nun, selbst nach Verarbeitung der ganzen Menge, eine nur schwache Isonitrilreaction; die 21 ccm Harn dagegen, destillirt, eine intensive. Das verfütterte Methylamin war also fast ganz in Methylharnstoff übergegangen, nur Spuren waren unverändert zur Ausscheidung gelangt. Es wird durch diesen Versuch sehr wahrscheinlich, dass auch im Kaninchenkörper, ebenso wie beim Hunde, das Kreatin in Methylamin übergeht, und dass sich erst aus diesem durch einen besonderen synthetischen Process Methylharnstoff bildet, während das Methylamin den Organismus des Fleischfressers unverändert passirt. Es scheint hier zwischen Fleisch- und Pflanzenfresser ein ähnlicher Unterschied vorzuliegen, wie er von Salkowski, Schmiedeberg, Hallervorden u. A. für die Harnstoffbildung aus Salmiak festgestellt ist. Der Organismus des Fleischfressers, der über überschüssiges Ammoniak verfügt, scheidet das stabilere Molekül des Methylamins unverändert aus, während im Körper des Pflanzenfressers, der relativ arm an Ammoniak ist, auch das Methylamin in den entsprechenden substituirten Harnstoff übergeht. Insofern freilich ergiebt sich ein gewisser Widerspruch, als Schmiedeberg (Arch. f. exper. Path. u. Ther. **8.** 5) auch bei Hunden nach Fütterung mit kohlensaurem Aethylamin den Aethylharnstoff im Harne nachweisen konnte. Jedoch giebt Sch. selbst an, dass die Ausbeute trotz ziemlich grosser verfütterter Mengen eine äusserst geringe war. Der mitgetheilte Versuch mit Methylaminfütterung ist auch insofern bemerkenswerth, als er zeigt, dass so minimale Mengen wie 5 mg des salzsauren Salzes genügen, um die Base im Harne erscheinen zu lassen.

Der Ort, wo die Zersetzung des Kreatins hauptsächlich stattfindet, ist offenbar der Darm. Man weiss, dass bei vielen Zersetzungen im Darme genau dieselben Producte gebildet werden, wie bei der Fäulniss, nur dass dort die Processe viel rascher ablaufen. Jedoch spricht der folgende Versuch dafür, dass möglicher Weise auch in den Geweben das Kreatin in der uns beschäftigenden Weise zersetzt wird. Einem Kaninchen wurden 0,5 g Kreatin subcutan injicirt. Am nächsten Tage wurden dem Thiere 80 ccm Harn ausgepresst und davon 50 ccm in der bekannten Weise verarbeitet. Es zeigte sich eine ziemlich starke Isonitrilreaction, unzweifelhaft stärker als von normalem Kaninchenharne. Der Versuch ist insofern nicht eindeutig, als die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass bei Einverleibung einer so grossen Kreatinmenge, die das im Kaninchenkörper vorhandene etwa um die Hälfte steigert, eine Transsudation in den Darm, und sei sie auch noch so gering, stattfindet. Man kann also nur sagen, dass vielleicht auch in den Geweben dieselben Zersetzungen des Kreatins vor sich gehen, wie im Darme, freilich in weniger energischer Weise. (Z. f. phys. Chem. **4.** 237—47. 10. Juli. [20. April.] Berlin.)

Franz Hofmeister, Zur Lehre vom *Pepton.* I. Ueber den *Nachweis von Pepton im*

Harns. II. Ueber das *Pepton des Eiters.* (Z. f. physiol. Chem. **4.** 252—83. 10. Juli. [7. Mai.] Prag.)

Albrecht Kossel, Ueber das *Verhalten von Phenoläthern im Thierkörper.* Nach Phenetolfütterung bei Hunden tritt im Harne als Hauptproduct eine stickstofffreie Säure, *Chinäthonsäure*, $C_{14}H_{18}O_8$, auf, deren Ba-, K- und Ag-Salz analysirt wurde. Die Untersuchung der Spaltungsproducte hat bis jetzt nur ergeben, dass diese Säure beim Kochen mit Salzsäure und Schwefelsäure eine in Aether unlösliche Säure, die mit der Glykuronsäure (Schmiedeberg und Meyer) nahe verwandt zu sein scheint und einen in Aether löslichen Theil zerfällt, der den aromatischen Atomcomplex enthält und eine Paraverbindung ist, wie aus Folgendem hervorgeht. Aus dem Rohproducte der gepaarten Säure wurde Chinon in reichlicher Menge und in schön krystallisirtem Zustande durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure erhalten und an seinen auffallenden Eigenschaften leicht erkannt. Aus dem Chinon konnte Hydrochinon und das charakteristische Chinonanilid dargestellt werden. Wurde das aromatische Spaltungsproduct mit Eisenchlorid gekocht, so trat ein intensiver Chinongeruch auf. Durch Einwirkung einer wenig verdünnten Jodwasserstoffsäure bei 140° im verschlossenen Rohre wurde aus der rohen ursprünglichen Säure neben einer schmierigen braunen Masse Hydrochinon abgespalten und durch Ausschütteln mit Aether und mehrmaliges Umkrystallisiren vollkommen rein dargestellt. Dasselbe bildete eine graue Krystallmasse, deren Schmelzpunkt genau bei 169° lag.

Aus dem Mitgetheilten ist ersichtlich, dass das Phenetol bei seinem Durchgange durch den Thierkörper eine Substitution oder Oxydation in der Parastellung erlitten hat, dass es ferner an einen Atomcomplex mit 6 Atomen Kohlenstoff angekettet ist. Nach der Entstehung, der procentischen Zusammensetzung und den Spaltungsproducten der Chinäthonsäure ist es wahrscheinlich, dass das Phenetol beim Durchgange durch den Thierkörper folgende Umwandlung erleidet:

$$C_6H_5OC_2H_5 \qquad C_6H_4 < {C_6H_9O_7 \atop OC_2H_4OH} \quad \text{oder} \quad C_6H_4 < {OH \atop OC_2H_4.C_6H_9O_7}$$

Eingeführt — Ausgeschieden.

(Z. f. physiol. Chem. **4.** 296—301. 10. Juli. [15. Juni.] Strassburg.)

C. A. Pekelharing, Beitrag zur Kenntniss des *Peptons.* (Pflüg. Arch. **22.** 185—206. 30. Juni. Utrecht.)

E. Salkowski, Erklärung gegen Nencki über den von ihm mit Schultzen ausgeführten *Fütterungsversuch mit Glykokoll.* (Z. f. physiol. Ch. **4.** 284—89. 10. Juli. [7. Juni.] Berlin.)

Louis Wolberg, Ueber den *Einfluss einiger Salze und Alkaloide auf die Verdauung.* Vf. untersuchte die Wirkung folgender zehn Salze: KCl, K_2SO_4, KNO_3, NaCl, Na_2SO_4, $NaNO_3$, NH_4Cl, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$ und $Na_2B_4O_7$ und kam zu folgenden Resultaten: 1. Die Verdauung wird durch diese Verbindungen gehemmt. — 2. Die Grösse der hemmenden Wirkung hängt nicht nur von der Salzart ab, sondern auch von der Qualität der in der Verbindung sich befindenden Säure. — 3. Dem Hemmungsgrade nach kann man diese Salze in folgender Reihe aufstellen: Durchschnittszahl Na_2SO_4 (wasserfrei) 59,5 p. c., $Na_2B_4O_7$ (wasserfrei) 59,3, KCl 24,0, $NaNO_3$ 15,1, K_2SO_4 14,8, $(NH_4)_2SO_4$ 14,4, NaCl 11,7, KNO_3 10,8, NH_4NO_3 4,3, NH_4Cl 2,0 p. c. — 4. Was die Wirkung des K, Na und NH_3 (auf Säuren nicht geachtet) betrifft, so hemmt NH_3 in kleinen Mengen stärker, als die anderen, von 4,0 g aber angefangen, ist Na und K viel stärker, als NH_3. In der Wirkung des Na und K sah Vf. keinen besonderen Unterschied. — 5. Die mächtigste hemmende Wirkung übt die Schwefelsäure aus; die Salpetersäure ist der Salzsäure nur um ein Weniges überlegen; 6. Nur bei 6 g sehen wir bei allen Salzen eine hemmende Wirkung. Bei 4 g beschleunigte NH_4Cl noch ein wenig.

Von den sechs untersuchten Alkaloiden wirken: 1. fünf hemmend auf die Verdauung, und nur Chininum sulf. beschleunigt dieselbe; aber diese Beschleunigung steht im umgekehrten Verhältnisse zur Quantität der Alkaloide. — 2. Die Hemmungen sind nicht gross, weil die Quantitäten der Alkaloide allzu gering waren. — 3. a) Durchschnittszahlen der Hemmung Morphin 1,466, Strychnin 0,966, Digitalin 0,933, Narcotin 0,866, Veratrin 0,440; b) Durchschnittszahl der Beschleunigung Chinin. sulfur. 0,533 p. c. — 4. Obgleich laut dieser Tabelle Morphium am stärksten hemmt, so ist dies nur für das Quantum von 0,5 g zutreffend, hingegen bei 0,1 und 0,2 g hemmt es viel schwächer, als andere Alkaloide. (Pflüg. Arch. **22.** 291—310. Warschau.)

G. Hüfner, Zur *Chemie der Galle.* Durch v. Schwabe wurde Vf. auf folgende Stelle aus Herodot's Buch 4, cap. 58 aufmerksam gemacht: „Für das Vieh ist das im Skythenlande wachsende Gras dasjenige, welches von allen Gräsern, die wir kennen, am meisten Galle erzeugt: wenn man die Thiere öffnet, kann man wahrnehmen, dass dies sich so verhält.“ Er hebt das Interesse hervor, welches diese Stelle mit der von ihm ausgesprochenen Vermuthung: das merkwürdige Verhalten der Tübinger Rindsgalle möchte mit einer reichlichen Grummetfütterung zusammenhängen, besitzt. (J. pr. Ch. [N. F.] **22.** 192. 21. Juli. Tübingen.)

R. Engel, Ueber das *Verhalten des Phenols im Thierkörper*. (Ann. Chim. Phys. [5.] **20**. 230—40. Juli.)

P. Albertoni, Ueber die *Peptone*. Indem Vf. seine Untersuchungen über die Wirkung der verdauenden Fermente im Blute fortsetzte, bemerkte er, dass die Peptone, mit welchen sich besagte Fermente immer in höherem oder minderem Grade vermischt finden, auch eine bemerkenswerthe Einwirkung auf das Blut ausüben. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind folgende:

1. Die Peptone, in's Blut des Hundes gespritzt, können dasselbe bei seinem Heraustreten aus den Gefässen ganz ungerinnbar machen. Beim Kaninchen dagegen ist die Wirkung unbedeutend. Während eine gewisse Menge Peptone, welche man in das Blut eines Hundes von mittlerer Grösse einspritzt, genügt, um jenes ungerinnbar zu machen und so zu erhalten, ist die gleiche Menge Peptone nur genügend, um das Gerinnen des Blutes eines Kaninchens einige Minuten zu verzögern. Da Vf. nun in einem Versuche mit einem Schafe das nämliche Resultat erhielt, so ist es wohl möglich, dass zwischen dem Blute von fleischfressenden und pflanzenfressenden Thieren ein Unterschied vorhanden sei.

2. Die Menge Peptone, welche nöthig ist, um oben genannte Wirkung im Blute des Hundes zu erhalten, ist sehr verschieden; es können 15 cg für 1 k Körpergewicht und mehr genügen, und diese Menge scheint immer in geradem Verhältnisse zu der Menge von Leucocyten zu stehen, welche der Hund, an welchem man operirt, besitzt. Je zahlreicher die Leucocyten sind, desto geringer ist die Wirkung. Es ist nicht nöthig, dass die Peptone rein seien; man kann die nämlichen Resultate erhalten, wenn man einfach einige Cubikcentimeter Magensaft, in welchem man Fibrin verdauen liess, einspritzt, nachdem man jedoch die Einwirkung des Pepsins durch Sieden zerstört und filtrirt hat.

3. Es gelingt leichter, das Blut ungerinnbar zu machen, wenn man die Peptone in die Gefässe des lebenden Thieres einspritzt, als wenn man das Blut in einer Lösung von Peptonen sammelt. Es genügt schon die Zeit, welche vom Herausfliessen des Blutes aus den Gefässen bis zum Vermischen desselben mit den Peptonen verläuft, um jene Aenderungen (Fermenterzeugung) hervorzurufen, welche die Ursache des Gerinnens sind.

4. Das durch die Einspritzung der Peptone ungerinnbar gemachte Blut giebt, wenn es zu faulen anfängt, ein weiches Coagulum.

5. Da die verdauenden Fermente Peptone erzeugen können, und sich immer mit denselben mehr oder weniger vermischt finden, so muss Vf. zugeben, dass diese an der Erzeugung jener Wirkung auf das Blut theilnehmen können, welche er besagten Fermenten zugeschrieben hat.

6. Die Peptone verschwinden sehr schnell aus dem Blute und gehen theilweise in die Organe und Gewebe über. (Med. C.-Bl. **18**. 577—78. 7. Aug.)

Lucy Halcrow und **E. Frankland**, Ueber die *Einwirkung von Luft auf organische Substanz im Wasser*. (J. Chem. Soc. **37**. 506—17; C.-Bl. 1880. 455.)

E. Frankland, Ueber *freiwillige Oxydation der organischen Substanz im Wasser*. (J. Chem. Soc. **37**. 517—46. Juli.)

Eine Hypothese über die Bildung des Albumins,

von

O. Loew.

Eine Ansicht über die Entstehung der Eiweisskörper aufstellen, möchte wohl bei dem heutigen Stande der Chemie und der Hypothesen feindlichen Zeitströmung als nutzlos erscheinen. Wenn ich dieses indess unternehme, so leitet mich einerseits die Erwägung, dass meine Hypothese sich mehr im Einklange mit physiologischen Beobachtungen befindet als die bis jetzt aufgestellten, und andererseits die Erfahrung, dass aus gewissen Gründen berechtigte Vorstellungen zu Versuchen anregen und die Ergebnisse pro und contra der Sache an sich nur förderlich sein können.

Nach Hunt sollen die Proteïnstoffe aus Zucker und Ammoniak entstehen und die „Nitrile" des Zuckers vorstellen, nach R. Sachsse aus Asparagin unter Wasseraustritt und Anlagerung von Aldehyden fetter Säuren; nach Schützenberger sind sie complexe Ureïde. Was ich wahrscheinlich zu machen suche, ist, dass Albumin analog dem Zucker und Stärkemehle

ein Condensationsproduct eines verhältnissmässig einfach constituirten Körpers ist.

Schon die Thatsache, dass wir keine unmittelbaren Vorstufen der Proteïnstoffe, resp. der Peptone, im Pflanzenleibe auffinden, ist bemerkenswerth. Man weiss bis jetzt nur, dass das so einfach constituirte Asparagin überall da vorhanden ist, wo lebhafte Eiweissbildung stattfindet. In gewissem Grade der Uebereinstimmung mit jener Thatsache mangeln auch alle Zwischenproducte, welche die augenscheinlich grosse Kluft zwischen den Proteïnstoffen auf der einen, und ihren bekannten Zersetzungsproducten auf der anderen Seite ausfüllen könnten. Man versucht vergeblich die Zersetzung des Peptons so zu leiten, dass die Spaltung durch Säuren eine beschränktere wäre; mit dem Zerfalle treten auch sofort vier Amidosäuren von verhältnissmässig einfacher Structur auf*. Dass indessen diese nicht als ursprüngliche Constituenten der Proteïnstoffe gelten können, sondern das Resultat beträchtlicher Atomverschiebungen sind, dürfte keinem Zweifel begegnen, wenn wir mit der Zersetzung durch Säuren die Resultate vergleichen, zu welchen Sch. durch Spaltung mit Barythydrat gelangte. Dieser Forscher hat daraus nicht weniger als 11 Amidoverbindungen erhalten. Es dürfte daher die Ansicht Mancher, dass Asparaginsäure, Glutaminsäure, Leucin und Tyrosin in den Pflanzen speciell gebildet würden, um unter Eintritt von Ammoniak und Schwefel zu Proteïnstoffen zu werden, wenig Wahrscheinlichkeit beanspruchen können; ferner dürften sich Winke für Synthesen aus den bis jetzt bekannten Zersetzungen überhaupt nicht ergeben.

Werfen wir nun einen Blick auf die Eiweissbildung in den Pilzen. Die neuesten Forschungen Nägeli's** haben unstreitig dargethan, dass Schimmel- und Spaltpilze aus ganz einfach constituirten Körpern — essigsaurem Ammoniak z. B. — ihr Eiweiss zu erzeugen im Stande sind***. Diese Pilze vermögen ferner nicht nur aus Sulfaten ihren Schwefel-, sondern auch aus Nitraten ihren Stickstoffbedarf zu decken, und es möchte fast jenen gewaltigen Synthesen und diesen Reductionen gegenüber, der Schritt bis zur Kohlensäurezersetzung bei den grünen Gewächsen als nur noch ein geringer erscheinen. Dabei ist zu erwähnen, dass diese synthetischen Vorgänge von energischen Oxydationen durch den Luftsauerstoff begleitet sind und ausserdem noch Wasserzersetzung stattfindet, wobei Reductionen auf der einen und Oxydationen auf der anderen Seite Platz greifen. Nur in speciellen Fällen (Gegenwart von gährfähigen Körpern) ist der gasförmige Sauerstoff entbehrlich.

Bemerkenswerth ist nun, dass, wie Nägeli gefunden hat, Körper von der verschiedensten Constitution von den niederen Pilzen zum Eiweissaufbau benutzt werden können, z. B. bei Gegenwart von Ammoniak: Zucker, Mannit, Butylalkohol, Glycerin, Essigsäure, Bernsteinsäure, Chinasäure; ferner: Leucin, Asparagin, Propylamin etc. Es lässt sich daher schliessen, dass aus allen diesen so sehr verschiedenen Körpern ein und dieselbe Atomgruppe behufs Verwendung abgespalten wird; denn dass die Moleküle der Nährstoffe als ganze durch Molecularverschiebung zum Eiweissaufbau tauglich gemacht werden sollten, daran kann man wohl im Ernste nicht denken. Meiner An-

* Auch die Behandlung des Peptons mit salpetriger Säure hat eine sofortige weitgehende Spaltung zur Folge, wobei unter anderen Essigsäure auftritt.

** Sitzungsber. d. Bayr. Acad. d. Wissensch. Nachtrag zur Sitzung vom 5. Juli 1879.

*** Für weinsaures Ammon hatte dieses schon Pasteur ausgesprochen. Da Glykolsäure noch Verwendung finden kann, so wird die Glyoxylsäure das letzte verwendbare Glied bei den Säuren darstellen. Nägeli hat gezeigt, dass Oxal- und Ameisensäure nicht mehr zur Assimilation dienen können.

sicht nach ist CHOH, das Isomere des Ameisensäurealdehydes oder Methylenoxydes, jene erste zur Eiweissbildung dienende Gruppe. Die Pilze können sie durch Oxydation bilden, z. B. aus Essigsäure, oder sie abspalten, wo sie bereits vorhanden ist*, z. B. bei Weinsäure, wobei die Nachbargruppen durch Oxydation oder Gährthätigkeit** entfernt werden. Eine andere Gruppe kann es kaum sein, wenn so einfache Substanzen, wie Methylamin oder essigsaures Ammon den Pilzen zur Ernährung dienen. Vier dieser Gruppen müssen nun mit 1 Mol. Ammoniak zusammentreten, wenn ein Körper entstehen soll, welcher durch Condensation Eiweiss zu liefern im Stande wäre, denn in diesem ist das Verhältniss der Kohlenstoff- zu den Stickstoffatomen wie 4 : 1. Berücksichtigen wir nun, dass bei den höheren Gewächsen Asparagin als ein wichtiges Glied bei der Eiweissbildung nachgewiesen ist und dass bei Condensationen vorzugsweise Aldehyde in Betracht kommen, so gelangen wir zum Aldehyd der Asparaginsäure. Die Bildung dieses bis jetzt noch nicht dargestellten Körpers kann nach folgender Gleichung vor sich gehend gedacht werden:

$$\text{I.}\quad 4\,CHOH + H_3N = \begin{array}{l} H_2N.CH.COH \\ \quad\;| \\ CH_2.COH \end{array} + 2H_2O\,^{***}.$$

Die weiteren Condensationen kann man sich als in 2 Phasen stattfindend vorstellen:

$$\text{II.}\quad 3\left\{\begin{array}{l} H_2N.CH.COH \\ \quad\;| \\ \quad CH_2.COH \end{array}\right\} = C_{12}H_{17}N_3O_4 + 2H_2O.$$

Hierbei werden von den vorhandenen 6 die Condensation bedingenden Gruppen COH zwei eingebüsst, weshalb weitere Condensation möglich ist. Ich nehme an, dass diese durch reducirende Einflüsse und Eintritt des Schwefels † bedingt wird:

$$\text{III.}\quad 6C_{12}H_{17}N_3O_4 + 6H_2 + H_2S = \underbrace{C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}}_{\text{Einfachster Ausdruck für Eiweiss.}} + 2H_2O.$$

Bei dieser dritten Condensation sind von den vorhandenen 24 Condensationsgruppen COH 5, in einem speciellen Falle 12 nöthig; es ist daher die Möglichkeit von Condensation und Polymerisation noch immer vorhanden. Wahrscheinlich ist ohnedies, dass die Moleculargrösse des Albumins einem Multiplum der Lieberkühn'schen Formel entspricht; ferner lassen die Untersuchungen Maly's und seiner Schüler kaum einen Zweifel übrig, dass die Proteïnstoffe Polymerisationsproducte ihrer Peptone sind. Die Polymerisationsgrenze kann aber bei diesen Körpern gar nie erreicht werden, weil stets

* Körper, welche diese Gruppe enthalten, sind wohl deshalb so ausgezeichnete Nährstoffe.

** Gährung ist nach Nägeli (Theorie der Gährung) der Effect der Schwingungen des lebenden Pilzprotoplasma.

*** Ammoniak giebt unter gewöhnlichen Umständen mit Methylenoxyd zwar keinen derartigen Körper, sondern Hexamethylentetramin; indessen liegen die Verhältnisse hier doch so verschieden, dass ein directer Vergleich sich ausschliesst.

† Dass der Schwefel, wenn er aus Sulfaten assimilirt wird, vor dem Momente seiner Aufnahme in H_2S verwandelt wird, darf wohl als ebenso sicher angenommen werden, als die vorherige Bildung von Ammoniak bei Assimilation von Nitraten, obgleich letztere bei Phanerogamen günstiger wirken, als Ammoniaksalze. Da diese Reductionen nicht wie die der Kohlensäure von Lichtwirkung abhängen, so müssen sie als das Resultat von Wasserspaltung angesehen werden, wobei der Reduction einerseits ein Oxydationsvorgang andererseits gegenüber steht.

mehr COH-Gruppen vorhanden sind als zu einer Polymerisation nöthig ist; hier hätten wir also eine Erklärung für die Entstehung der Riesenmoleküle Pflüger's, zu deren Annahme dieser geniale Forscher aus physiologischen Gründen sich veranlasst sah*.

Es ist zwar nicht zu leugnen, dass meine Ansicht von der Eiweissbildung einen Condensationsvorgang von ungewohnten Dimensionen voraussetzt, indessen die Möglichkeit kann kaum mit Recht bestritten werden. Auffallende Condensationsvorgänge sind es auch, wenn Methylalkohol bei Einwirkung von Chlorzink Hexamethylbenzol liefert (Le Bel), oder wenn Glyoxal beim Stehen der essigsauren Lösung in Hexaglyoxalhydrat (Schiff) übergeht. Interessante Vorgänge sind in dieser Beziehung ferner die Bildung des zuckerartigen Methylenitans aus Methylenoxyd (Butlerow) und die ausserordentliche Condensationsfähigkeit der Asparaginsäure (Schaal).

Ist das Albumin nun ein Condensationsproduct des Asparaginsäurealdehydes, so könnte unter Umständen der entgegengesetzte Process möglich werden, nämlich letzterer, oder wenigstens ein Derivat desselben wieder aus Eiweiss gebildet werden, was unter Sauerstoffaufnahme geschehen müsste. Hierfür spricht in der That eine interessante Beobachtung von Schulze, Umlauft und Urich**, nämlich dass beim Keimen von Lupinensamen Asparagin das Hauptproduct des umgewandelten Albumins ausmacht. Bei Kürbiskeimlingen fand Schulze statt des Asparagins Glutamin. Tyrosin u. Leucin treten hierbei meistens nur in sehr untergeordneten Mengen auf.

Bei Pilzen gelingt es zwar nicht, Asparagin aufzufinden (sollte nicht die in der Hefe vorhandene Bernsteinsäure ein Umwandlungsproduct desselben sein?), doch bleibt es immerhin sehr bemerkenswerth, dass Asparagin auch bei ungünstigen Bedingungen und Ausschluss jedes anderen Körpers besser ernährt als andere Substanzen von ebenso einfacher Constitution, also als ausgezeichneter Albuminbildner auch bei den Pilzen angesehen werden muss. Die Pilze verfahren hierbei so, dass sie Wasser zersetzen, mit dem Sauerstoffe einen Theil des Asparagins verbrennen und den Wasserstoff zur Herstellung des nun direct zu Condensationen dienenden Asparaginsäurealdehydes verwenden:

$$\begin{array}{c} NH_2.CH.COOH \\ | \\ CH_2.COH_2N \\ \text{Asparagin.} \end{array} + 2H_2 = \begin{array}{c} NH_2.CH.COH \\ | \\ CH_2.COH \\ \text{Asparaginsäurealdehyd.} \end{array} + NH_3 + H_2O.$$

Suchen wir, ob weitere physiologische Thatsachen sich mit unserer Hypothese in Einklang bringen lassen und lenken den Blick auf die Bildung von Zucker bei Eiweissfütterung im Thierkörper.

* Nach Pflüger besteht das Wachsen der Organe in einer ätherartigen Verknüpfung von Molekülen. Offenbar ist auch das Resultat bei der Polymerisation eines Aldehyds im Wesentlichen eine solche Verknüpfung. Mit der Polymerisation nimmt auch die Resistenzfähigkeit zu, wofür als ganz merkwürdige Beispiele die Methakrylsäure Fittig's und der Zimmtsäureäther Erlenmeyer's angeführt werden können. Pepton und die ihm zunächst stehenden Polymerisationsstufen werden leichter zerfallen als die höheren Glieder, daher findet der von Voit auf Grund ausgedehnter Experimente aufgestellte Unterschied zwischen circulirendem und Organeiweiss eine einfache chemische Erklärung.

** Ber. Chem. Ges. 1876. 1314. Bei jener Asparaginbildung ist Aufnahme von Ammoniak anzunehmen, das vielleicht durch Zersetzung eines anderen Theiles des Albumins geliefert wird. Wird umgekehrt aus Asparagin wieder Albumin, so muss Ammoniak abgegeben werden; dieses wird bei Gegenwart von leicht abspaltbaren CHOH-Gruppen sofort wieder zum Aufbau eines zweiten Eiweissmoleküles dienen. Es ist daher erklärlich, dass die Gegenwart von Glykose die Eiweissbildung aus Asparagin befördert.

Manche Chemiker haben früher die Frage nach dem Vorhandensein der „Zuckergruppe“ verneinen zu müssen geglaubt, da beim Kochen mit verdünnten Säuren kein Zucker erhalten wird. Indessen HLASIWETZ, der selbst dieser Anschauung huldigte, änderte sie später nach seinen Studien über die Einwirkung des Broms auf Eiweiss.

Zudem hat auch SCHÜTZENBERGER einen dextrinartigen Körper bei Behandlung mit Barythydrat erhalten. Vor Allem aber sind es physiologische Beobachtungen, welche es auf das allerbestimmteste beweisen, dass, wenn auch die Zuckergruppe ursprünglich nicht als solche im Molekül vorhanden ist, dieselbe doch leicht bei fermentartigen Einwirkungen entsteht.

Betrachten wir nun Gleichung III. Es sind hier, wie ersichtlich, 12 Atome Wasserstoff nöthig, um zur Lieberkühn'schen Eiweissformel zu gelangen. Durch diese könnten nun die vorhandenen Gruppen COH zum Theil in CHOH, zum Theil in CH_2OH übergeführt werden, zum Theil werden sie intact bleiben. Wenn auch nur 6 COH-Gruppen in CHOH-Gruppen verwandelt werden, so ist hierdurch nicht nur die Condensation unter reducirendem Einflusse erklärt*, sondern auch die Möglichkeit der Abspaltung der Glykose, wenn eine mässige Molecularverschiebung durch specifische Fermente zugestanden wird. Aber auch eine Erklärung für die Fettbildung aus Eiweiss im Thierkörper lässt sich mit unserer Hypothese recht gut geben.

* Ich erinnere hier an den Condensationsmodus bei der Bildung des Pinakons.

(Schluss folgt.)

Patente: A. R. PECHINEY, *Gewinnung von Schwefel als Nebenproduct der Sodafabrication* für Abfälle. Theilweise Oxydation der gelben Lauge durch Luft, Fällung des Schwefels durch Säure. (E. P. 3194 v. 8. Aug. 1879.) — J. SCHMIDLIN, *Drucken mit Anilinschwarz.* Zusatz von unlöslichem Chromat und einem Eisensalze. (E. P. 3161 v. 6. Aug. 1879.)

Inhalt: Albertoni, P., Peptone 604. — Andreoni, G., Citronensäure 597. — Bogomoletz, I., Einwirkung von Zinkmethyl auf Chloracetyl versch. Chlorirungsstufen 596. — Bouchut, Verdauungsferment des Feigenbaumes 599. — Bourgoin, Ed., Einwirkung von Brom auf Malonsäure 596. — Boutroux, L., Neue Gährung des Traubenzuckers 600. — Cech, D., Analyse des Guslitzer Hopfens 600. — Colson, A., Einwirkung des Schwefels auf Wasser 594. — Dumreicher, O. v., Einwirkung von Zinnchlorür auf Stickstoffsauerstoffverbindungen 594. — Duvillier, Amido-α-Oxybuttersäuren 596. — Engel, R., Verhalt. des Phenols im Thierkörper 604. — Etard, A., und H. Moissan, Darst. des Selenwasserstoffes 594. — Frankland, E., Freiwillige Oxyd. der organ. Substanz im Wasser 604. — Friedel, C., und A. Ladenburg, Aethylreihe des Siliciums 599. — Friedrich, A. R., Zersetzung der Brommethakrylsäure durch Aetzkali 596. — Halcrow, L., und E. Frankland, Einwirk. von Luft auf organ. Substanz im Wasser 604. — Hamburger, E. W., Aufnahme und Ausscheidung des Eisens 601. — Hautefeuille, P., und J. Chappuis, Untersuch. über das Ozon 593. — Hefmeister, Fr., Lehre vom Pepton 602. — Hüfner, G., Zur Chemie der Galle 603. — Kossel, A., Verh. von Phenoläthern im Thierkörper 603. — Kostitscheff, P., Phosphorsäureverbindungen der Ackererde 600. — Krafft, F., Gewinn. von Laurinaldehyd 599. — Latschinoff, P., Cholecamphersäure und ihre Beziehung zur Cholansäure 599. — Le-Bon, G., und G. Noël, Vorkom. von Blausäure und anderer Producte im Tabakrauch 600. — Loew, O., Hypothese über die Bildung des Albumins 604. — Menschutkin, A., Aetherification zweibasischer ungesättigter Säuren 598. — Miquel, P., Atmosphärische Bacterien 599. — Nägeli, v., Wärmetönung bei Fermentwirkungen 600. — Pechiney, A. R., Gewin. von Schwefel als Nebenproduct der Sodafabrication 608. — Pekelharing, C. A., Beitrag zur Kenntniss des Peptons 603. — Petrieff, B., Einwirk. von Brom auf Malonsäure 597. — Preusse, C., Inhalt einer Lymphcyste 601. — Raoult, F. M., Erstarrungspunkt alkoholischer Flüssigkeiten 595. — Salkowski, E., Fütterungsversuch mit Glykokoll 603. — Schiffer, J., Vorkommen und Entstehung von Methylamin und Methylharnstoff im Harne 602. — Schmidlin, J., Drucken mit Anilinschwarz 608. — Schneider, R., Ueber das Atomgew. d. Antimons 595. — Schöne, E., Ozongehalt der Luft und das Ozonometer 593. — Schulze, H., Flüssiger Schwefelphosphor 595. — Schunck, E., Modificirtes Chlorophyll von Eucalyptus globulus 600. — Seegen, J., und F. Kratschmer, Natur des Leberzuckers 600; Zuckerbildung in der Leber 600. — Stöhr, Ad., Einfl. d. Lichtes auf d. Chlorophyllbild. bei intermittirender Beleuchtung 600. — Stolba, F., Einw. von Salzs. auf Kieselfluorkalium u. Kieselfluornatrium 595. — Tanatar, S., Trioxymaleinsäure 597. — Vieth, P., Milchserum u. sein Verh. im Feser'schen Laktoskope 601. — Villiers, A., Aetherificat. der Schwefels. 597. — Vincent, C., u. Delachanal, Einige Eigensch. der Gemenge von Methylcyanid mit Aethyl- u. Methylalkohol 595. — Winogradoff, S., Einw. von Chloraluminium auf Chloracetyl 596. — Wolberg, L., Einfluss einiger Salze und Alkaloide auf die Verdauung 603.

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 39. **Chemisches Central-Blatt.** 29. Sept. 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot, *Thermische Untersuchungen über die Auflösung des Chlors in Wasser.* Die Menge des Chlors, welche von Wasser gelöst wird, variirt mit der Temperatur und dem Lichte. Vf. fand für 1 l Wasser bei kurzer Einwirkung bei 12° und gewöhnlichem Druck 4,0 g Chlor, welche Menge der wahren Löslichkeit entspricht. Bei längerer Dauer der Einwirkung konnten 6,0 g gelöst werden. Dies rührt von beginnender Zersetzung des Wassers und der Bildung von Oxysäure des Chlors her. Infolge dieser secundären Wirkung konnte Pelouze seiner Zeit bis 8,2 g Chlor bei 10° in 1 l Wasser lösen. Die wahre Löslichkeit ist offenbar nur halb so gross.

Die Variationen der Wärmeentwickelung bei der Auflösung des Chlor sind nicht minder gross. Nach älteren schwankt dieselbe für 1 Aeq. Cl (35,5 g) zwischen +1,50 und +3,77 cal. Die erste Zahl entspricht einer einfachen Lösung, die zweite einer Zersetzung des Wassers durch Chlor.

Die Wärmetönung für die Bildung der unterchlorigen Säure

$$Cl_2 + nHO = ClO \text{ gelöst} + HCl \text{ gelöst} + (n-1)HO$$

ist = +1,9 × 2; die für die Bildung der Chlorsäure +2,0 × 6. Für die chlorige und Ueberchlorsäure ist sie unbekannt; für die Deplacirung des O durch Cl beträgt sie im Maximum:

$$Cl + nHO = HCl \text{ verdünnt} + O = +4,8.$$

Diese Verdrängung findet bei gewöhnlicher Temperatur bekanntlich nur im Sonnenlichte statt, sowie im Dunkeln bei starker Erhitzung. Viel glatter erfolgt sie mit Wasserstoffsuperoxyd, wie Brodie und Schöne gezeigt haben: eine Reaction, welche sich thermochemisch sehr einfach erklärt. In der That entwickelt

$$Cl + HO_2 \text{ verdünnt} = HCl \text{ verdünnt} + O_2 = +15,6$$

statt +4,8; also betheiligt sich die Zersetzungswärme des HO_2 an der Reaction. Nun ist es aber eine ganz allgemeine Erscheinung, dass die Reactionen unter sonst gleichen Umständen bei niedriger Temperatur und in kürzerer Zeit verlaufen, wenn dabei eine andere Reaction concurrirt, die Wärme entwickelt (Essai de Mecanique chimique **2**. 455. 456 und 686).

Die höchste Wärmetönung von +3,77 cal, die bei der Einwirkung von Chlor auf Wasser beobachtet wurde, übersteigt die bei der Bildung der unterchlorigen Säure (+1,9) und Chlorsäure (+2,0) bedeutend, wodurch Vf. auf die Vermuthung kam, dass die Ursache hiervon vielleicht in einer bis jetzt noch unbekannten Nebenreaction liegen möge. In alten Aufzeichnungen über frühere Versuche fand er für 2 Aeq. Chlorgas, Cl_2, gelöst in verdünntem überschüssigen Kali, dann mit der dem letzteren genau äquivalenten Menge Salzsäure versetzt, einen Ueberschuss von +2,9 × 2, im Vergleiche zur Bildungswärme des Chlorkaliums, statt +1,5 × 2, was der einfachen Lösungswärme des Chlors entsprechen würde. Diese Zahlen zeigen, dass es nicht richtig ist, anzunehmen, dass unterchlorige Säure und Salzsäure einfach nur Chlor regeneriren; es müssen vielmehr andere Verbindungen entstehen. Der Vf. hat deshalb die Chlormengen, welche von alkalischen u. sauren Flüssigkeiten gelöst werden können, und die dabei auftretenden Wärmetönungen bestimmt.

In concentrirten Lösungen von Erd- und Metallchloriden ist die Löslichkeit geringer als in Wasser. Man fand für 1 l Flüssigkeit:

CaCl + 15HO, bei 12° mit Cl gesättigt	+2,45 g
MgCl + 15HO „ „ „ „	+2,33 g
MnCl + 11HO „ „ „ „	+2,0 g

Für letztere Lösung wurde die Wärmetönung gemessen: sie betrug für 35,5 g Chlor nur +2,2 cal, welche Zahl der Lösungswärme in Wasser (+1,5) nicht sehr fern steht. Diese Zahlen sprechen eben nicht sehr für die Existenz eines Mangansuperchlorides. — Die Löslichkeit des Chlors in Erdchloridlösungen variirt mit der Verdünnung: als obige MgCl-Lösung mit dem 10fachen Volumen Wasser verdünnt wurde, löste sie 5,5 g Cl im Liter; die nachfolgende Bildung von Oxysäuren des Chlors erfolgt hier ebenso, wie beim Wasser.

Ganz anders verhält sich das Chlor bei Gegenwart von concentrirter HCl; denn es löst sich darin viel reichlicher als im Wasser und mit bedeutend grösserer Wärmeentwickelung: 1 l gesättigte wässerige Salzsäure (38 p. c.) löste 7,3 g Chlor; 1 l einer Lösung, die ungefähr ein Drittel HCl enthielt, löste bis 11,0 g Chlor. Letztere war stark orange gefärbt, wie eine Hypochloritlösung; eine Färbung, die länger als zwei Monate Bestand hatte. Bei verdünnteren Lösungen wurden weniger hohe Zahlen erhalten: 1 l Lösung von 3 p. c. HCl löste 6,5 g Chlor.

Die entwickelte Wärme wurde besonders mit einer Lösung bestimmt, deren Zusammensetzung der Formel HCl + 9,1HO entsprach. Man löste in 1 l dieser Flüssigkeit allmälig 2,48 g und 4,15 g Chlor, im Ganzen 6,63 g. Die mit der ersteren entwickelte Wärme, auf 35,5 g Chlor bezogen, betrug +4,8 cal, mit der letzteren +4,4 cal, im Mittel +4,7 cal. Diese Zahlen übersteigen nicht allein die durch einfache Lösung von Chlor in Wasser (+1,5), sondern auch die durch Bildung von Oxysäure entwickelte Wärmemenge, ja sie erreichen sogar die bei der Deplacirung von O durch Cl stattfindende Wärmeentwickelung (+4,8). Da die letzteren beiden Vorgänge nicht eintreten, so folgt, dass die Löslichkeit des Chlors in conc. Salzsäure drei Mal grösser ist als in Wasser, was zu der Vermuthung Anlass giebt, dass eine besondere Verbindung des Chlors mit HCl existiren möge. In Bezug hierauf sind folgende Thatsachen von Interesse.:

Die Fixirung von Cl_2 auf Jodmonochlorid, JCl, wodurch dieses in Trichlorid übergeht

$$JCl \text{ fest} + Cl_2 \text{ Gas} = JCl_3 \text{ fest} \quad +9,6;$$

die Fixirung von J_2 auf Jodkalium:

$$KJ \text{ fest} + J_2 \text{ Gas} + KJ_3 \text{ fest} \quad +10,8$$
$$KJ \text{ gelöst} + J_2 \text{ Gas} = KJ_3 \text{ gelöst} \quad +10,5 \text{ bis } 10,0;$$

die Fixirung von Br_2 auf Bromkalium:

$$KBr \text{ fest} + Br_2 \text{ Gas} = KBr_3 \text{ fest} \quad +10,9$$
$$KBr \text{ gelöst} + Br_2 \text{ Gas} = KBr_3 \text{ gelöst} \quad +11,5.$$

Aus den obigen Ziffern lässt sich berechnen:

$$HCl + Cl_2 \text{ Gas} = HCl_3 \text{ gelöst} \quad +9,4.$$

Alle diese Werthe stehen einander nahe, woraus die Möglichkeit einer Verbindung HCl_3 folgt. Diese würde übrigens nur in Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Salzsäure existenzfähig sein, d. h. in dissociirtem Zustande. Vf. erinnert ferner an die Löslichkeit von Brom in conc. HBr-Säure, von Jod in conc. HJ-Säure; selbst HJ-Gas giebt, indem es sich bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, ein flüssiges Wasserstoffperjodid (C. r. **91**. 191—95. [26.*] Juli.)

Julius Thomsen, *Thermochemische Untersuchungen über den Cyanwasserstoff.* Die Versuche zur Messung der Verbrennungswärme des Cyans sind ganz in derselben Weise durchgeführt, wie diejenigen mit den Kohlenwasserstoffen. Das Gewicht der gebildeten Kohlensäure wurde bestimmt; es betrug in den vier Versuchen von 1,6784 bis 2,7284 g; eine kleine, sich stets bildende Menge Stickstoffdioxyd war vorher mittels einer Chromsäurelösung entfernt. Die Specialresultate der vier Versuche waren für 1 Molekül Cyan 261230 c, 261720 c, 261340 c, 260850 c und der mittlere Werth giebt für die Verbrennungswärme des Cyans (C_2N_2, O_4) = 261290 c.

Die von Berthelot vor Kurzem gemachte Messung gab den Werth 262500 c, stimmt demnach bis auf 1210 mit obiger Messung überein.

Da die Verbrennungswärme der amorphen Kohlenstoffe nach Favre und Silbermann zu 96960 c angenommen wird, wird die Wärmetönung bei der Bildung von gasförmigem Cyan aus amorphem Kohlenstoff (C_2, N_2) = —67370 c, sowohl für constanten Druck, als für constantes Volumen.

Die Verbrennungswärme des gasförmigen Cyanwasserstoffes wurde ganz wie diejenige des Cyans gemessen. Condensirte wasserfreie Cyanwasserstoffsäure wurde mittels einer geringen Menge Stickstoff in den dampfförmigen Zustand versetzt, im Quecksilbergasometer aufgefangen und im Calorimeter mittels Sauerstoff verbrannt. Vier Versuche, in welchen

das Gewicht der gebildeten Kohlensäure von 1,0618 bis 1,7049 g betrug, gaben folgende Specialresultate für ein Molekül Cyanwasserstoffgas: 158980 c, 159560 c, 159690 c, 159780 c. Die Verbrennungswärme des Cyanwasserstoffgases ist demnach

$$(CNH, O^{3}/_{2}) = 159500 \text{ c};$$

sie war bis jetzt nicht direct gemessen worden.

Die Bildungswärme des Cyanwasserstoffes resultirt aus der folgenden Gleichung:

$$(C, O_2) + \frac{1}{2}(H_2, O) - (CNH, O^{3}/_{2}) = (C, N, H)$$

und nach den vom Vf. bestimmten Werthe für $(H_2, O) = 68360$ c, wird dieselbe

$$(C, N, H) = -28360 \text{ c},$$

sowohl bei constantem Drucke als bei constantem Volumen.

Die Bildung von 1 Mol. gasförmigen Cyanwasserstoffes aus amorphem Kohlenstoffe, Stickstoffe und Wasserstoffe ist demnach mit einer Wärmeabsorption von 28360 c verbunden. Berthelot hat die Wärmetönung bei der Zersetzung von Cyanwasserstoffsäure mittels conc. Chlorwasserstoffsäure gemessen, wonach die Bildungswärme des gasförmigen Cyanwasserstoffes —9740 c sein sollte, während Vf. —28860 c, d. h. den dreifachen Werth gefunden hat. Da kein Zweifel bezüglich der Zuverlässigkeit der von ihm aus der Verbrennungswärme des Cyanwasserstoffes abgeleiteten Bildungswärme desselben stattfinden kann, muss Vf. den von Berthelot auf *nassem Wege gemessenen Werth für die Bildungswärme des Cyanwasserstoffes als völlig unbrauchbar erklären.*

Da die Bildungswärme des Cyanwasserstoffes um etwa 17600 c geringer ist als B. angenommen hat, müssen auch die Folgerungen, welche der genannte Forscher aus seiner unrichtigen Zahl gezogen hat, eine bedeutende Aenderung erleiden. Es wird z. B. die Wärmetönung bei der Bildung von Cyanwasserstoff aus Cyan und Wasserstoff:

$$2(C, N, H) - (C_2, N_2) = 10650 \text{ c},$$

und nicht 48400 c, welchen Werth Berth. als Grundlage verschiedener Untersuchungen benutzt.

Die Bildung des Cyans und des Cyanwasserstoffes ist von einer starken Wärmeabsorption begleitet; unzweifelhaft stammt diese hauptsächlich aus der Dissociationswärme des Kohlenstoffes; setzt man diese, wie vorher, zu 38900 c für jedes Kohlenstoffatom, so würde die Bildungswärme den folgenden Werth erhalten: für C_2N_2 10430 c, für CNH 10540 c.

Eine Zusammenstellung dieser Werthe mit den Bildungswerthen des Stickoxydes und des Ammoniaks ist in der folgenden Tafel enthalten, indem die Werthe für constantes Volumen und für alle Körper im gasförmigen Zustande gültig sind.

$$(N, H_3) = 11340 \text{ c}, \ (N, O) = -2{,}10787, \ (N_2C_2, H_2) = 10650 \text{ c},$$
$$(N, C, H) = 10540 \text{ c}, \ (C_2, N_2) = 10430 \text{ c für gasförmigen Kohlenstoff.}$$

Ob diese Uebereinstimmung mehr als ein Zufall ist, wird Vf. später besprechen, wenn er, nach Publication seiner Untersuchung über die Amine, die Constitution des Cyans und des Cyanwasserstoffes nach den entwickelten Principien discutiren wird; vorläufig begnügt er sich damit, die Verbrennungs- und Bildungswärme des Cyans und des Cyanwasserstoffes festgestellt zu haben, nämlich:

	Verbrennungswärme	Bildungswärme
Cyan. . . . C_2N_2	261290 c	—67370 c
Cyanwasserstoff CNH	159500 c	—28360 c

(Ber. Chem. Ges. **13**. 1392—95. 26. Juli. Vom Vf. mitgetheilt. Kopenhagen.)

3. Anorganische Chemie.

A. Potilitzin, Ueber die *Verdrängung des Chlors im Kaliumchlorid durch Brom.* Entgegen der Ansicht Berthelot's (C. r. **90**. 893) gelangte Vf. auf Grund der Resultate nochmaliger Versuche zu der Ueberzeugung, dass eine Deplacirung des Cl durch Br im KCl beim Erhitzen zweifellos statthat und keinesfalls von Zufälligkeiten abhängt, sondern in der Natur der Körper selbst liegt. (Z. rusk. chim. obsc. **12**. 258—59. Mai 1880.)

N. Beketoff, *Einige Eigenschaften des Natriumoxydes.* Unter Mitwirkung von Wärme lässt sich im Na_2O das Na leicht durch H ersetzen. Beim Erwärmen von Na_2O im CO_2-Strome (auf etwa 400°) erfolgt eine sehr heftige Reaction: das Na_2O verbrennt dabei zu Na_2CO_3. Na-Metall reagirt mit rothem HgO beim Erwärmen also:

$$2Na_2 + 2HgO = Na_2Hg + Na_2HgO_2,$$

d. h. ein Theil Na verflüchtigt sich mit den Hg-Dämpfen und es bleibt ein Gemenge beider

Oxyde zurück, das sich beim Erhitzen als beständig erweist, sich jedoch mit Wasser leicht zersetzt. Alle diese Erscheinungen lassen sich auf Grund thermochemischer Daten leicht erklären. (Z. rusk. chim. obsc. 12. 8. Febr. 1880. [24. Dec. 1879.])

A. Koster, Ueber eine neue *Verunreinigung des Natriumdicarbonates.* (Arch. Pharm. [3.] **17.** 31—34. 20. Juli. Bitburg.)

N. Kajander, *Lösungsgeschwindigkeit des Magnesiums in verschiedenen Säuren.* Dieselbe hängt nach Vf's. Untersuchungen ab von dem Atom- (?) gewichte der Säure, deren Concentration und der Natur (innere Reibung) des Lösungsmediums (Wasser, Salzlösungen). Temperaturerhöhung beschleunigt die Reaction infolge von Verminderung der inneren Reibung. (Z. rusk. chim. obsc. **12.** 3. Febr. 1880. [22. Dec. 1879.])

D. Tommasi, Ueber eine *neue isomere Umwandlung des Aluminiumhydrates.* Die frisch gefällte Thonerde erleidet nach einigen Monaten eine bemerkenswerthe Umwandlung, indem sie sehr schwer unlöslich in Alkalien und Säuren wird, wenigstens bedarf es zur Lösung sehr langer Zeit. Vf. nennt diese neue Modification Aluminiumhydrat-δ. (C. r. **91.** 231. [26.*] Juli.)

Albert B. Prescott, Ueber *Kalium- und Natriumaluminat.* (Journ. Amer. Chem. Soc. **2.**; Chem. N. **42.** 29—30. 16. Juli.)

L. F. Nilson und **O. Pettersson,** Ueber das *Atomgewicht und die wichtigsten Eigenschaften des Berylliums.* Das Atomgewicht ist, wenn man die Erde Be_2O_3 schreibt = 13,65. Ausserdem theilen die Vff. noch eine Reihe von Versuchen zur Bestimmung der specifischen Wärme des Be mit, welche ergaben zwischen 0 und 100° = 0,4246, zwischen 0 und 300° 0,5060, woraus sich die Atomwärme = 5,79, bez. 6,90 berechnet. (C. r. **91.** 168—71. [12.*] Juli; Ber. Chem. Ges. **13.** 1451—59.)

L. F. Nilson und **Otto Pettersson,** Ueber *Molecularwärme und Molecularvolumina der seltenen Erden und deren Sulfate.* (Ber. Chem. Ges. **13.** 1459—65. 26. Juli. [9.* Juni.] Stockholm, Acad. d. Wiss.; C. r. **91.** 232—35. [26.*] Juli.)

L. F. Nilson, Ueber das *Atomgewicht und die wichtigsten Eigenschaften des Scandiums.* Das Atomgewicht wurde im Mittel = 44,03 gefunden. Folgende Verbindungen sind beschrieben: Scandiumoxyd, Scandinerde, Scandin, Sc_2O_3, Scandiumhydrat, Scandiumnitrat, Scandiumsulfat: $Sc_2O_6.3SO_2$ und $Sc_2O_6.3SO_2 + 6H_2O$, Kaliumscandiumsulfat $3K_2O_2SO_2 + Sc_2O_6.3SO_2$, Scandiumselenit, $Sc_2O_6.3SeO + H_2O$ und $Sc_2O_6.3SeO + 3H_2O_2SO$, Scandiumoxalat, $Sc_2O_6 3C_2O_2 + 6H_2O$. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1439—1451. 26. Juli. [9.* Juni.] Stockholm, Acad. d. Wiss.)

H. Moissan, *Einwirkung von Schwefelwasserstoff, Sauerstoff und Chlor auf Chromsesquioxyd.* (Bull. Par. [N. S.] **36.** 70—73; C.-Bl. 1880. 356 und 546.)

J. M. Eder, Ueber die *Zersetzung des Eisenchlorides und einiger organischer Ferrisalze im Lichte.* In dieser Arbeit behandelt Eder insbesondere das photochemische Verhalten des Ferridoxalates, Citrates und Tartrates, sowie einiger Doppelsalze derselben. Von diesen Salzen, sowie von Gemengen von Eisenchlorid mit organischen Substanzen (insbesondere Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure) wurde die Grösse der photochemischen Zersetzung quantitativ bestimmt und unter Berücksichtigung des Verhaltens von Quecksilberchlorid und Urannitrat eine Reihe von Schlüssen gezogen, welche den Zusammenhang zwischen der chemischen Affinität und der Zersetzung im Lichte überhaupt, sowie die Grösse der molecularen photochemischen Zersetzung zum Gegenstande haben. (Wien. Anz. 1880. 166. [15.*] Juli. Wien.)

4. Organische Chemie.

E. Duvillier und **A. Buisine,** *Einwirkung von Aethylchlorid auf die Aethylamine.* Nach Hofmann stellt man die Aethylbasen am besten durch Einwirkung von Aethylchlorid auf alkoholischen Ammoniak dar, wobei alle drei Amine, hauptsächlich aber das Mono- und Diäthylamin und zwar in gleichen Mengen entstehen. Früher (1861) hat Groves gefunden, dass bei dieser Reaction auch etwas Tetramethylammoniumchlorid entsteht, was die Vff. bestätigt haben.

Durch Einwirkung von Aethylchlorid auf eine alkoholische Lösung der beiden, wie oben erhaltenen Basen (frei von Ammoniak) in geschlossenen Röhren bei 100°, erhielten die Vff. nach Verjagung des Alkohols und Zersetzung des Reactionsproductes mittels NH ein Gemenge, in welchem das *Trimethylamin* entschieden vorwaltete, und das Mono- und Diamin in etwa gleichen Mengen vorhanden waren. Endlich fand sich auch Tetramethylammonium. Bei dieser Reaction entstehen also alle vier Basen, und zwar in folgendem Mengenverhältnisse: 4 Trimethylamin, 2 Mono- und 2 Diäthylamin, 1 Tetramethylammoniumhydrat. (C. r. **91.** 173—75. [19.*] Juli.)

W. Heintz, Ueber *Triacetondiamin.* In seiner Arbeit über die *Existenz des Acetonamins* (S. 166) hat Vf. von einer basischen Substanz gesprochen, deren Natur damals noch unklar geblieben war. Grössere Mengen, die er jetzt durch eine vier Wochen lange Einwirkung von 2,5 k Ammoniakflüssigkeit, 1,25 k CS_2 und ebensoviel Aceton auf einander

Original näher beschriebene Weise erhalten hat, zeigten, dass die Base *Triacetondiamin* ist, dass ihr die Zusammensetzung $C_9H_{20}N_2O$ zukommt, und dass ihre Entstehung der Gleichung

$$3C_3H_6O + 2NH_3 = C_9H_{20}N_2O + 2H_2O$$

entspricht. Ihre Bildungsweise unterscheidet sich daher von der des Triacetonamins allein dadurch, dass die drei sich unter Wasserbildung verkettenden Acetonmoleküle die dabei von aussen her zu entnehmenden zwei Wasserstoffatome nicht aus einem, sondern aus zwei verschiedenen Ammoniakmolekülen herbeiziehen. Es ist daher auf's äusserste wahrscheinlich, dass die Struktur dieser Basis durch die Formel $H_2N—(CH_3)C(CH_3)—CH_2—CO—CH_2—(CH_3)C(CH_3)—NH_2$ auszudrücken ist. Dargestellt und analysirt wurden folgende Salze: Saures oxalsaures Triacetondiamin, $C_9H_{20}N_2O + 2H_2C_2O_4$; neutrales oxalsaures Triacetondiamin, $C_9H_{20}N_2O + H_2C_2O_4$; salzsaures Triacetondiamin, $C_9H_{20}N_2O + 2HCl$, und das Platindoppelchlorid. — Versuche, um auch ohne Schwefelkohlenstoff durch blosse Einwirkung von Ammoniak auf Aceton zum Triacetondiamin zu gelangen, führten zu einem positiven Resultate. (Lieb. Ann. **203**. 336—50. 3. Juli. [30. März.] Halle.)

G. L. Ciamician, Ueber *Verbindungen aus der Pyrrolreihe*. Der Vf. erhielt durch Einwirkung von CO_2 auf Pyrrol- und Homopyrrolkalium nach der Kolbe'schen Methode zwei neue Säuren, von denen die aus Pyrrol dargestellte, als *β-Carbopyrrolsäure* bezeichnete mit der bisher allein bekannten Pyrrolcarbonsäure (α-Carbopyrrolsäure) isomer ist. Ferner gelang es ihm durch Oxydation des Homopyrrolkalium durch schmelzendes Aetzkali, dasselbe in ein Säuregemisch von α- und β-Carbopyrrolsäure zu verwandeln, wodurch es wahrscheinlich wird, dass das im Theeröl vorkommende *Homopyrrol* ein Gemenge von zwei Isomeren vorstellt. — Ausserdem theilt der Vf. noch eine Anzahl anderer Reactionen mit, die er mit dem Pyrrolkalium mit günstigem Erfolge begonnen hat, über welche seinerzeit ausführlich berichtet werden soll. (Wien. Anz. 1880. 170—71. [15.*] Juli. Wien. Barth's Laboratorium.)

A. Kolli und **Vachović**, *Versuche zur Synthese der Saccharose.* Den Versuchen legten die Vff. die bisherige Annahme zu Grunde, wonach die Saccharose als gemischter Aether zweier Glykosen: einer rechts und einer linksdrehenden aufgefasst wird. Da jede der beiden Glykosen 5 Wasserreste enthält, sind verschiedene Aether (Anhydride) derselben zu erwarten, je nachdem, welche Wasserreste zur Wasserbildung herangezogen werden. Es dürfte auch kaum durch Synthese sofort die gewöhnliche Saccharose, sondern vielleicht eine der zu erwartenden Isomerien erhalten werden. Solche Saccharosen werden sich endlich in manchen Eigenschaften, z. B. dem Drehungsvermögen, der Krystallisation, der Löslichkeit etc. unterscheiden, ihre allgemeinen Reactionen müssen jedoch die gleichen sein; so ist namentlich für sie alle Inversionsfähigkeit zu erwarten. Letztere diente den Vf. auch als Kriterium stattgehabter Anhydrirung der Glykosen. Zur Synthese wurden zwei Wege eingeschlagen. Der eine entspricht der gewöhnlichen Methode zur Darstellung gemischter Aether aus dem Chlorür des Radikals von einem, mit dem Natriumalkoholat des anderen Alkohols. Für diesen speciellen Fall wurde also die Acetochlorhydrose der einen Glykose mit dem Natriumglykosat der zweiten Glykose in Gegenwirkung gebracht. Nach der Gleichung:

$$C_6H_7(C_2H_3O)_4O_5Cl + C_6H_{11}NaO_6 = C_{12}H_{18}(C_2H_3O)_4O_{11} + NaCl$$

war als Product der Tetraacetyläther der Sacharose zu erwarten. Zum *ersten* Versuche diente die Acetochlorhydrose der rechtsdrehenden und das Glykosid der linksdrehenden Glykose. Das Reactionsproduct wurde mit Barytwasser etc. behandelt und schliesslich das Drehungsvermögen des Endproductes vor und nach der Inversion untersucht. — Bei dem *zweiten* Versuche wurde umgekehrt die Acetochlorhydrose der linksdrehenden und das Natriumglykosid der rechtsdrehenden Glykose verwendet. Der *zweite* Weg zur Durchführung der Synthese basirt auf der bekannten Reaction von Glykolchlorhydrinen mit Glykolen. Zu dem Zwecke wurde rechte Acetochlorhydrose mit Lävulose in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von $BaCO_3$ erhitzt. Das optische Drehungsvermögen der so erhaltenen Producte vor und nach der Behandlung mit Säuren liess eine stattgehabte Inversion deutlich erkennen, woraus der Schluss gezogen werden kann, dass Anhydrirung, resp. Saccharosebildung wirklich stattgefunden hat. (Vorl. Mitth.) (Z. rusk. chim. obsc. **12**. 4—6. Febr. 1880. [22. Decbr. 1879.] Moskau.)

Karl Zulkowsky, Verhalten der *Stärke gegen Glycerin*. Vf. erinnert an eine von ihm schon vor einigen Jahren gemachte, aber wie es scheint wenig beachtete Beobachtung, dass Glycerin (1 k) beim Erhitzen mit Stärke, am besten Kartoffelstärke, (60 g) auf 170 bis 190° eine klare Lösung giebt. Lässt man diese auf 120° abkühlen und giesst sie in starken Weingeist, so entsteht ein Niederschlag, den man durch Kattun filtrirt, mit Weingeist und zur völligen Reinigung nochmals in Wasser löst und durch Weingeist fällt. Dies ist die lösliche Stärke, welche folgende Eigenschaften hat. Sie löst sich im Wasser und selbst im verdünnten Weingeiste sehr leicht auf. Diese Lösungen hinterlassen beim Eindampfen einen farblosen, durchsichtigen, harten und spröden, glasartigen Rückstand, welcher in Wasser unlöslich ist. Concentrirte, wässerige Lösungen derselben gestehen nach einiger Zeit zu einer trüben Gallerte (Kleister); offenbar unter Rückbildung von unlöslicher Stärke. Beim Trocknen schrumpft sie zu harten, warzigen, kreideweissen Körnern zusammen und

büsst hierbei ihre Löslichkeit ein. Deshalb muss das Präparat gleich nach dem Auswaschen in geschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Die wässerige Lösung wird mit Jod prachtvoll blau gefärbt. Kalk und Barytwasser fällen diese Stärke aus der wässerigen Lösung. Die wässerige Lösung dreht die Polarisationsebene stark nach rechts. Vergleicht man die vom Vf. gemachten Wahrnehmungen mit denen früherer Beobachter, so ergiebt sich, dass dieses Präparat ebenso wie MASCHKE's lösliche Stärke seine Löslichkeit beim Trocknen einbüsst; es scheinen demnach beide identisch zu sein. BÉCHAMP, der auf mehrfache Weise lösliche Stärke erhielt, erwähnt diese Eigenschaft nicht, es scheint daher sein Präparat von dem, welches MASCHKE und der Vf. erhalten haben, verschieden zu sein. Letzterer hat das Molecularrotationsvermögen des nach seiner Methode dargestellten und gereinigten Präparates in der Weise bestimmt, dass er eine verdünnte Lösung, deren Concentration durch eine Abdampfprobe festgestellt wurde, mit einem Wild'schen Apparate prüfte. Eine solche Lösung enthielt in 100 ccm 2,5332 g und ergab eine Drehung von 9,54 ° Wild = 10,48 Biot. Daraus berechnet sich für diese Concentration $[\alpha]j = + 206,8$ °. BÉCHAMP fand für sein Präparat eine Zahl, die von obiger sehr wenig abweicht, nämlich: $[\alpha]j = + 211$°. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1395—98. 26. Juli. Brünn.)

E. Duvillier, Ueber *einige Verbindungen, welche der Gruppe des Kreatins und Kreatinins angehören.* 1. *α-Oxybutyrocyanin*, homolog dem Glykocyamin und Alakreatin, wird erhalten durch Einwirkung einer (kalten) Lösung von 1 Mol. Amido-α-Buttersäure auf 1 Mol. Cyanamid unter Zusatz von etwas Ammoniak, woraus sich nach mehreren Tagen nadelförmige Krystalle absetzen von der Formel $C_5H_{11}N_3O_2$: wenig löslich in kaltem Wasser, etwas löslicher in warmem, fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in Aether. —

2. *α-Oxybutyrocyamidin*, homolog den Glykocyamidin erhalten aus dem vorigen durch Kochen mit überschüssiger verdünnter H_2SO_4, Neutralisation der letzteren mittels Baryumcarbonat, Abdampfen, Aufnehmen mit Alkohol, welcher unverändertes α-Oxybutyrocyamin zurücklässt, Verjagen des Alkohols und Wiederaufnahme mit Wasser, woraus sich lange Nadeln von $C_5H_9N_3O + H_2O$ abscheiden; ziemlich löslich in kaltem Wasser, viel löslicher in heissem, auch ziemlich löslich in Alkohol.

3. *Isooxyvalerocyamin*, durch Einwirkung von Cyamid auf Amido-Isovaleriansäure etc.: $C_6H_{13}N_3O_2$, kleine, anscheinend cubische Krystalle, wenig löslich in kaltem, etwas in heissem Wasser, kaum löslich in Alkohol und unlöslich in Aether.

4. *Isooxyvalerocyamidin*, durch Einwirkung von H_2SO_4, wie oben, auf das vorige. $C_6H_{11}N_3O + {}^1/_2H_2O$, feine glänzende Nadeln, ziemlich löslich in warmem Wasser und Alkohol.

STRECKER und ERLENMEYER betrachten die Kreatine und Kreatinine als substituirte Guanidine, und KOLBE und BAUMANN die Kreatine als Substitutionsproducte des Harnstoffs und die Kreatinine als solche des Cyanamides. Man kann demnach für die obigen Verbindungen, diesen Ansichten entsprechend, zweierlei Formeln aufstellen: Der ersteren gemäss hat man:

$$NH{=}C{<}^{NH-CH.CH_2-CH_3}_{NH_2-COOH} \quad ; \qquad NH{=}C{<}^{NH-CH.CH_2.CH_3}_{NH-CO}$$

α-Oxybutyrocyamin — α-Oxybutyrocyamidin

$$NH{=}C{<}^{NH-CH.CH(CH_3)_2}_{NH_2-COOH} \quad ; \qquad NH{=}C{<}^{NH-CH.CH(CH_3)_2}_{NH-CO}$$

Isooxyvalerocyamin — Isooxyvalerocyamidin

Der zweiten entsprechend:

$$CO{<}^{NH_2}_{NH-CO.CH(NH_2).CH_2.CH_3}; \qquad CO{<}^{NH_2}_{NH-CO.CH(NH_2).CH(CH_3)_2}$$

$$C{\lessgtr}^{NH}_{N-CO.CH(NH_2).CH_2.CH_3}; \qquad C{\lessgtr}^{NH}_{N-CO.CH(NH_2).CH(CH_3)_2}$$

Die letzteren Formeln zeigen, dass die Kreatine als Ureïde amidirter Säuren aufgefasst werden können, und Vf. hofft beweisen zu können, dass diese Auffassung in der That die richtige ist. (C. r. **91**. 171—73. [19.*] Juli.)

7. Analytische Chemie.

Th. Beilstein, *Eigenschaften der Platintiegel.* Vf. liess neue Platintiegel, sowohl aus chemisch reinem, als auch aus minder reinem Materiale verfertigt, auf deren Gewichtsabnahme beim Glühen untersuchen und fand, dass neue Tiegel anfänglich bedeutende Gewichtsverluste erleiden, bis durch wiederholtes Glühen ihr Gewicht ziemlich constant bleibt

worauf bei analytischen Arbeiten Bedacht zu nehmen sei. (Z. rusk. chim. obsč. **12**. 298 bis 300. Mai 1880.)

F. Cohn und **Miflet**, *Untersuchung der atmosphärischen Luft.* Die Vff. haben mittels einer Wasserstrahlluftpumpe die auf Bacterien zu untersuchende atmosphärische Luft durch Lösungen von Malzextract oder Fleischextract gesaugt, die Flüssigkeiten 3 Tage bei 30° stehen lassen und nun mikroskopisch untersucht. Sie fanden so in der Luft zahlreiche entwickelungsfähige Bacterienkeime, bis jetzt aber nicht Bacterium Termo, Spirillum und Spirochaete. Besonders reich war die Luft aus Cloaken an Bacterien. (Beitr. zur Biol. d. Pflanzen **3**. 119.)

G. E. Davis, *Untersuchung der Bleikammergase.* Verf. saugt die sauren Gase durch eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd in Wasser. In einem Drittel dieser Lösung wird die Gesammtsäure alkalimetrisch und die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbarium bestimmt, im zweiten Drittel nach der Behandlung mit Kaliumpermanganat das Chlor mit Silber titrirt und im Reste die Stickstoff-Sauerstoffverbindungen nach dem Ausfällen des Chlors mit Silbersulfat mittels Quecksilber und Schwefelsäure nach Crum bestimmt. (Chem. N. **41**. 188.)

F. Fleissner, *Bestimmung der Halogene in Chloraten, Bromaten und Jodaten.* Man kocht die Salze mit Zinkstaub, filtrirt und bestimmt in der Lösung das Cl, Br und J in bekannter Weise mit salpetersaurem Silber. (Monatshefte für Chem. **1880**. 313.)

G. A. Ziegler, Zur *Prüfung der Salzsäure* auf SO_2 und As. Durch Zusatz von reinem Zink entwickelt man H und leitet denselben durch zwei Waschfläschchen mit destillirtem Wasser, von denen das erste mit einem Tropfen ammoniakalischer Kupferlösung, das zweite mit einem Tropfen Silbernitratlösung versetzt ist. Jene absorbirt den gebildeten H_2S, diese das AsH_3-Gas. Dass bei groben Verunreinigungen mit SO_2 genügend Kupfer vorgelegt sein muss, ist selbstverständlich, so lange aber der Inhalt des ersten Absorptionsgefässes einen schwachen blauen Schein zeigt, gelangt kein H_2S in die Silberlösung, während andererseits selbst die geringsten Spuren sich durch Schwärzung des in die Kupferlösung ragenden Entbindungsrohres zu erkennen geben. Die Empfindlichkeit der AsH_3-Reaction auf Silberlösung ist bekannt. (Pharmac. Centralh. **21**. 247. 15. Juli. Toftlund.)

Robert Warington, Ueber die *Bestimmung der Salpetersäure* als Stickoxyd durch Eisenoxydulsalze. (J. Chem. Soc. **37**. 468—81; C.-Bl. 1880. 373.)

J. Mokrousoff, Ueber die *quantitative Bestimmung von As_2O_3 in vergifteten Cadavern.* Die Versuchsthiere wurden mittels Na_3AsO_3 vergiftet und zur As-Bestimmung die Methode Kessler's eingeschlagen. Vorversuche mit reinen Lösungen gaben damit befriedigende Resultate. Bei Aufarbeitung der Cadaver wurden diese nach Fresenius und Babo zerstört, die noch bleibenden Reste nach Gautier verarbeitet. Kessler's Methode lieferte alsdann im Durchschnitte von 14 Versuchen nur 77,8 p. c. des angewandten Giftes. (Z. rusk. chim. obsč. **12**. 284—85. Mai 1880.)

E. Reichardt, Ueber die *qualitative und quantitative Bestimmung des Arsens* in kleinsten Mengen durch Arsenwasserstoff als Ersatz der Probe von Marsh. (Arch. Pharm. [3.] **17**. 1—22. Ende Juli. Jena.)

W. Marcet, *Bestimmung der Kohlensäure in der Athemluft nach Pettenkofer's Methode.* (J. Chem. Soc. **37**. 493—500; C.-Bl. 1880. 426.)

Th. Willm, *Zur Chrombestimmung.* (Vgl. S. 40.) Die Untersuchungen Souchay's (Z. f. anal. Ch. **4**. 66) in ausgedehnterem Maasse wiederholend, erhielt Vf. bei der Bestimmung von Cr als Cr_2O_3 durch Fällung mit Ammoniak oder Schwefelammonium etc. Zahlen, die noch mehr von den berechneten differiren, als es seiner Zeit rücksichtlich der Zahlen S's. der Fall war. Die Differenzen betrugen bis + 6 p. c. Cr_2O_3, (S's. Mittelwerth von 2 Bestimmungen betrug + 2,6 p. c.) und stammten, wie sich Vf. überzeugte, thatsächlich und dazu lediglich von der Anwendung von Glasgefässen, resp. Verunreinigung des Niederschlages durch Bestandtheile des Glases, die aber nicht blos selbst eine Gewichts-Vermehrung bedeutet, sondern noch überdies die Ursache ist, dass beim nachfolgenden Glühen des Cr_2O_3-Niederschlages ein Theil desselben sich auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffes oxydirt. Die Hauptrolle fällt dabei dem Kalke zu (cfr. Emmerling, Jahrber. f. Ch. 1869. 820), der sich nach dem Glühen des Niederschlages darin zum Theil als *Chromat* vorfindet. (Z. rusk. chim. obsč. **12**. 187—192. April 1880.)

P. Orloff, *Die quantitative Bestimmung von Quecksilber in thierischen Leichnamen.* Vf. schlug versuchsweise folgenden Weg ein. Nach Zerstörung der organischen Massen (durch Königswasser) wurde das Metall als Sulfid gefällt, dieses in Königswasser gelöst, zur Trockne verdunstet und behufs vollständiger Entfernung der Salpetersäure mit Schwefelsäure behandelt. Die wässerige Lösung wurde alsdann unter Anwendung gewogener Elektroden durch 24 Stunden mit Hülfe von 3 Poggendorff'schen Elementen zerlegt, die Elektroden wieder gewogen. Während bei Anwendung dieses Verfahrens reine wässerige Lösungen von Hg-Salzen sehr genaue Resultate gaben, betrug die wiedergewonnene Hg-Menge aus dem thierischen Leichname nur 91,3 p. c. des dem Versuchsthiere beigebrachten Giftes. (Z. rusk. chim. obsč. **12**. 282—283. Mai. 1880.)

A. Yver, *Trennung von Cadmium und Zink.* Die essigsauren oder schwefelsauren Salze werden gelöst, mit Natriumacetat, dann mit etwas Essigsäure versetzt und warm der Elektrolyse unterworfen (2 Daniell), wobei sich nur das Cd niederschlägt. (Bull. Par. [N. S.] **34**. 18—19. 20. Juli. Paris. Soc. Chim.)

V. Varfolomejeff, *Ueber die Wöhler-Siebold'- und die Fresenius-Babo'sche Methode der Zerstörung organischer Substanzen.* Vf. stellte quantitative Untersuchungen darüber an, welche der beiden bekannten Methoden eine vollständigere Zerstörung ermögliche, und spricht auf Grund seiner Resultate der Methode von Wöhler und Siebold das Wort. (Z. rusk. chim. obsč. **12**. 279—282. Mai 1880.)

Stefano Capranica, *Neue Guanidinreactionen.* Vf. beschreibt das Verhalten des Guanidins gegen Pikrinsäure, chromsaures Kali und Ferricyankalium. (Z. f. physiol. Ch. **4**. 233—36. 10. Juli. [März.] Rom.)

Worm. Müller u. **J. Hagen**, 1. Ueber das *Verhalten des Traubenzuckers zu Kupferoxydhydrat.* — 2. Ueber das *Verhalten des Traubenzuckers zu Kupferoxydhydrat u. Alkali.* — 3. Ueber die *Reduction des Kupferoxydhydrates mittels des Traubenzuckers in neutraler und saurer Mischung.* — 4. Ueber die *Reduction des Kupferoxydhydrates mittels Traubenzucker in alkalischer Flüssigkeit.* — 5. Die *Empfindlichkeit der Trommer'schen Probe; Fehling's Lösung als qualitatives Reagens auf Zucker.* (Pflüger's Arch. **22**. 325—74. 20. Juli. Christiania.)

Jay, *Einfluss der Gase auf die Bestimmung des Stickstoffes im Harne.* Der Vf. führt neue Belege dafür an, dass man durch Zusatz von Zucker zu nicht diabetischem Harne keine richtigen Zahlen erhält. (Bull. Par. [N. S.] **36**. 80—81. 20. Juli. Paris. Soc. Chim.)

E. Salkowsky, Ueber *quantitative Bestimmung der Schwefelsäure im Harne.* Verf. weist darauf hin, dass die Schwefelsäure in allen den Fällen, wo sie als Maasstab des Eiweisszerfalles dienen soll, also z. B. bei klinischen Untersuchungen, stets nach der älteren Methode bestimmt werden muss, welche die Gesammtschwefelsäure ergiebt, und dass die allgemeine Anwendung der Baumann'schen Methode in solchen Fällen auf einem Irrthum resp. Missverständniss beruht. Die oft recht schwierige Bestimmung der präformirten Schwefelsäure nach Baumann umgeht Vf. dadurch, dass er die Gesammtschwefelsäure und die gebundene Schwefelsäure bestimmt, die Differenz entspricht der präformirten Schwefelsäure. Für die Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure beschreibt Vf. ein etwas modificirtes Verfahren, das eine schnelle Ausführung der Bestimmung gestattet. Auch die Menge der gebundenen Schwefelsäure allein erlaubt oft schon bestimmte Schlüsse, wie Vf. an einer Fütterungsreihe mit Amidobenzoësäure und Paraoxybenzoësäure zeigt. (Virch. Arch. **79**. 551. Med. C.-Bl. **18**. 558.)

Eine Hypothese über die Bildung des Albumins,

von

O. Loew.

(Schluss.)

Was das chemische Verhalten des Albumins betrifft, so lässt sich hier kein erheblicher Widerspruch entdecken. Die Thatsache, dass je nach den verschiedenen Einwirkungen bald nur vier, bald eine grössere Reihe von Amidosäuren erhalten werden, deutet an, dass die lange Condensationskette bald in grössere und gleichmässigere, bald in kleinere und ungleichmässigere Stücke zerfällt. Ebensowenig kann bei den Condensationen die Entstehung der aromatischen Gruppe* auffallen, welche bei dem Eiweisszerfalle in einer Verschiedenheit von Formen zum Vorschein kommt: als Indol bei Fäulniss, als Scatol in den Fäces (Nencki), als Tyrosin bei Spaltung durch Säuren, Alkalien und Pilze, Hippursäure und Indoxylschwefelsäure im Harne, Kresol-

* Es wäre immerhin noch möglich, dass die aromatische Gruppe nur in einer Art Vorbildung vorhanden wäre, welche einerseits bei leichten Anstössen in erstere übergehen, andererseits auch wieder Glieder der Fettreihe liefern könnte. Wir kennen im Phoron z. B. eine Substanz, die nach beiden Richtungen hin gleich leicht verwandelbar ist: es liessen sich hier noch mehrere Analogieen anführen.

schwefelsäure im Pferdeharne (Baumann) und Kynurensäure im Hundeharne. Auch der Umstand, dass, wie ich früher gefunden habe* das Albumin sich leicht in eine Nitroverbindung verwandeln lässt, spricht für das Vorhandensein einer aromatischen Gruppe. Diese macht jedoch nur einen kleinen Theil (ca. 5 p. c.) des Albuminmoleküles aus, wenn man die geringen Mengen Tyrosin, die daraus hervorgehen, in Betracht zieht.

Auch das Verhalten des Albumins gegen verschiedene Oxydationsmittel ist mit unserer Hypothese wohl vereinbar; dagegen nicht die Schlussfolgerung Schützenbergers, dass die Proteïnstoffe complexe Ureïde seien. Hier wäre indess noch der Nachweis zu wünschen, dass die bei der Einwirkung von Barythydrat frei werdenden Mengen Kohlensäure und Ammoniak wirklich aus derselben engeren Moleculargruppe stammen.

Was die Verschiedenheit der Proteïnkörper betrifft, so mag diese theilweise in der verschiedenen Lagerung bei den Condensationen bedingt sein, theilweise im Eintreten weiterer Gruppen, z. B. von Ammoniak im stickstoffreicheren Conglutin. Auch kann die Asparagingruppe in wechselnden Mengen durch die Glutamingruppe ersetzt werden, ein Schluss, zu dem die Untersuchungen Ritthausens über Conglutin, Glutencaseïn und Legumin wohl berechtigen. Den Condensationsvorgang bei der Eiweissbildung zu leiten, mag eine Function der durch Natriumsalze nicht ersetzbaren Kaliumsalze sein. Bezüglich der verschiedenen Wirkung dieser Salze bei Condensationsvorgängen können wir ein interessantes, kürzlich von Kopp und Michael** aufgefundenes Factum anführen: Bei Anwesenheit von Kaliumsalzen condensirt sich nämlich der Aethylaldehyd zu Aldol, von Natriumsalzen aber zu Crotonaldehyd. — In ihrer physiologischen Rolle können die Kaliumsalze bei den niederen Pilzen vollständig durch Rubidium- und Cäsiumsalze ersetzt werden, wie Nägeli und ich kürzlich gefunden haben (Sitzungsber. d. Bayr. Acad. d. Wiss. Juli 1879. Nachtrag). Dagegen ist, wie ich mich durch eine längere Reihe von Versuchen überzeugt habe, weder bei Phanerogamen noch bei Algen dieser Ersatz möglich; bei ersteren treten bedeutende Störungen in der Gewebsbildung auf.

Das Vorhandensein von Aldehydgruppen in den Proteïnstoffen würde manche räthselhafte Erscheinung erklären. Die continuirlichen Schwingungen, die sich — bei specifischer Anordnung von Eiweissmolekülen zu grösseren Gruppen — bis zu den Erscheinungen steigern können, die wir die Lebensthätigkeit des Protoplasmas nennen, bieten sie nicht eine Aehnlichkeit dar mit der regen Bewegung der Atome in den Aldehyden?*** und bildet nicht die wunderbare Thätigkeit der sogen. ungeformten Fermente quasi einen Uebergang von dieser zu den Schwingungen des lebenden Protoplasmas? Bei den Aldehyden hört die leichte Beweglichkeit mit der Polymerisation auf, da die COH-Gruppe als solche verschwindet; die ungeformten Fermente sowohl wie das lebende Protoplasma verlieren ihre lebendigen Aeusserungen durch

* Journ. prakt. Chem. [2.] 5. 439.

** Bull. soc. chim. 1879. Nr. 10. Berücksichtigen wir ferner die merkwürdigen Verschiedenheiten in der Wirkung von Kali und Natron bei der Carboxylirung und Hydroxylirung des Phenols, welche Kolbe und Ost, ferner Barth aufgefunden haben, so können wir den Grund nur in einer verschiedenen Form der Molecularschwingungen suchen, die wieder von der Gestalt der Atome abhängt.

*** Beim Aldehyd sind zwar die Schwingungen noch nicht so intensiv, dass sie die Inversion des Rohrzuckers bewerkstelligen könnten, wohl aber können sie die Hydratation des Cyans — seine Umwandlung in Oxamid — herbeiführen. Es scheint mir wahrscheinlich, dass die Schwingungen der COH-Gruppe durch die Nähe von NH_2-Gruppen gesteigert werden, wodurch dann die Leistungen der ungeformten Fermente noch besser verständlich würden.

Einwirkung mässiger Temperaturerhöhung. Ist es nicht denkbar, dass hier ebenfalls COH-Gruppen vorhanden sind, die durch Atomwanderung als solche verloren gehen? Und können nicht Verhältnisse existiren, welche dann diese Gruppe wieder herstellen, wenn das todte Eiweiss der Nahrung im Thierkörper wieder zu lebendem wird? Bei der Zersetzung des lebenden Eiweisses im Thierkörper wird dann der erste der folgenden Vorgänge der von PFLÜGER als Nothwendigkeit gefolgerte sein, nämlich die Abspaltung von Wasser und näherer Anschluss des Stickstoffes an den Kohlenstoff*. Ein Blick auf unsere Gleichungen zeigt, wie leicht dieses möglich ist, der Wasserstoff der NH_2-Gruppe geht an den O der noch vorhandenen COH-Gruppen, und unter Wasserabspaltung werden zwei Affinitäten des N an den C der COH-Gruppe gebunden**; eine kleine Atomwanderung würde die Nitrilbildung vervollständigen.

Dass das Methylenoxyd, resp. die daraus entstehende Gruppe CHOH durch Condensation die Kohlehydrate bilde, hat meines Wissens zuerst KÉKULÉ aufgestellt, und wird diese Ansicht über die Bildungsweise, entgegen der Ansicht LIEBIG's, die durch schrittweise Reduction der CO_2 zuerst Oxalsäure und Aepfelsäure, schliesslich Zucker werden lässt, wohl jetzt allgemein als die richtige betrachtet. Dass jener Körper indess auch als Grundstein bei der Eiweiss- und Fettbildung betrachtet werden müsse, scheint mir unzweifelhaft zu sein. Auf das Dreifache condensirt, kann er unter Zutreten von H_2 das Glycerin liefern, und aus diesem kann durch Condensation unter reducirendem Einflusse Oelsäure und Stearinsäure werden:

$$\underset{\text{Hexaglycerin}}{C_{18}H_{38}O_{13}} - 2H_2O - 9O = \underset{\text{Oelsäure.}}{C_{18}H_{34}O_2}$$

Der Umstand, dass die Fettsäuren im engeren Sinne in den Pflanzen stets an Glycerin und nicht auch an andere mehrwerthige Alkohole gebunden sind, verleiht der Vermuthung, dass hierdurch ein genetischer Zusammenhang angedeutet werde, wohl einige Berechtigung.

Es ist sicherlich kein Zufall, dass die niederste Anzahl der Kohlenstoffatome, welche im einfachsten Ausdrucke für Eiweiss angenommen werden kann, 72 beträgt, also das Vierfache derjenigen in den zwei Hauptrepräsentanten der Fettsäuren: Stearin- und Oelsäure, und das Zwölffache derjenigen im Traubenzucker. Es liegt hier meiner Ansicht nach der Umstand zu Grunde, dass die Gruppe CHOH und die daraus hervorgehenden Verbindungen sich gewöhnlich auf das Drei- und Sechsfache condensiren. Aus ein und derselben Grundsubstanz können also durch im Wesentlichen ähnliche Vorgänge die drei Hauptmaterialien der Zelle geliefert werden: Kohlehydrat, Fett und Proteïnstoff. (Sep.-Abdr. aus Pflüger's Archiv; vom Vf. eingesandt.)

---

* Pflüger's Arch. **10**. 251. Ein solcher Vorgang ist, worauf PFLÜGER zuerst aufmerksam machte, unbedingt nöthig, um die Bildung von Guanin, Kreatin etc. im Thierkörper zu erklären.

** Ein solcher Vorgang findet z. B. beim Amidoäthylmethylketon GUTKNECHT's statt. Ber. Chem. Ges. **12**. 2290.

Zur Lehre vom Pepton,

von

Franz Hofmeister.

I. Ueber den Nachweis von Pepton im Harne.

1. *Einleitende Bemerkungen.* — Nach Angabe mehrerer Beobachter sollen sich im Menschenharne unter bestimmten pathologischen Verhältnissen Peptone nachweisen lassen. In einem Falle von acuter Leberatrophie erhielt Frerichs (Leberkrankheiten. 2. Aufl. 1861. **1.** 217) durch wiederholtes Extrahiren des eingedampften Harns mit Alkohol im Rückstande eine zähe braune Substanz, „in Ansehen und Geruch vollkommen der Masse ähnlich, die man bei Darstellung von Leucin und Tyrosin aus Proteïnstoffen durch Zersetzung mit Säuren erhält". Eichwald (Würzburger medicin. Ztschr. **5.** 333) „glaubte" später im Harne eines an parenchymatöser Nephritis leitenden Kranken Peptone beobachtet zu haben. Gerhardt (Deutsch. Arch. für klin. Medicin. **5.** 216. 1868 und Wien. med. Presse 1871. Nr. 1) fand, dass aus manchen Harnen, in denen weder durch Kochen noch durch Zusatz von Salpetersäure Eiweiss nachgewiesen werden konnte, Alkohol einen Niederschlag abschied, der in Wasser gelöst die Xanthoproteïn- und die Biuretreaction darbot, sich beim Kochen, sowie bei reichlichem Salpetersäurezusatze trübte und auch mit Ferrocyankalium und Essigsäure Fällung gab. Gerhardt beobachtete dieses Verhalten in verschiedenen Fällen von Diphtherie, tertiärer Syphilis, Phosphorvergiftung, Pneumonie, Flecktyphus und Fleckfieber, und bezeichnete den die genannten Reactionen bedingenden Körper erst als „latentes Eiweiss", später als α-Pepton nach Meissner. Sein Vorkommen ging in einzelnen Fällen dem Auftreten von Eiweiss im Harne voraus.

Gerhardt's Angaben fanden Bestätigung und Erweiterung durch einen seiner Schüler, Obermüller (Beiträge zur Chemie des Eiweissharns. Diss. Würzburg 1873), der unter Benutzung gleicher Methoden auch in Fällen von Scarlatina und Cholera asiatica das in Rede stehende Verhalten des Harns beobachtete.

Schultzen und Riess (Charité-Annal. **15.** 1869. Sep.-Abdr.) erhielten in einer Anzahl Fälle von Phosphorvergiftung und acuter Leberatrophie durch Versetzen des eingeengten Harns mit Alkohol einen dunkelbraunen zähen Niederschlag, der nach weiterer Reinigung eine stickstoffhaltige, mit Harngeruch verbrennende Substanz darstellte, deren Lösung durch salpetersaures Quecksilberoxyd und salpetersaures Silber fällbar war.

Neuerdings suchte Senator (Arch. für pathol. Anatomie **60.** 476) in eiweisshaltigen Harnen nach Pepton. Er coagulirte das Eiweiss durch Kochen und Essigsäurezusatz, fällte das Filtrat mit Alkohol und stellte mit dem erhaltenen geringen Niederschlage die Peptonreactionen an. Das Resultat war in den wenigen angestellten Versuchen ein positives. Doch lässt es Senator unentschieden, ob die vermeintlichen Peptone nicht erst beim Ausfällen des Eiweisses nachträglich entstanden seien.

Zuletzt hat Petrie (Versuche zur Chemie des Eiweissharns. Diss. Berl. 1876) eine ganze Reihe von Eiweissharnen in gleicher Richtung untersucht, indem er zunächst in einer „Vorprobe" direct die Kupferkaliprobe (Biuretreaction) anstellte (Dass Eiweissharn auch bei Abwesenheit von Pepton eine Biuretreaction geben kann, lässt Petri völlig unberücksichtigt), dann den Harn nach demselben Verfahren wie Senator weiter untersuchte. In der Mehrzahl der Fälle (28 von 41) war das Ergebniss ein positives, und zwar

wurden um so deutlichere Reactionen erhalten, je eiweissreicher der ursprüngliche Harn gewesen war.

Wenn trotz der angeführten Untersuchungen die Frage, ob Pepton im Harne auftritt, als nicht endgültig beantwortet zu betrachten ist, so liegt dies daran, dass sie mit Zuhülfenahme von Methoden angestellt wurden, die man kaum als vorwurfsfrei bezeichnen kann. Stets handelte es sich darum, das etwa vorhandene Pepton mit Alkohol zu fällen, den Niederschlag in Wasser aufzunehmen und mit der erhaltenen Lösung Peptonreactionen anzustellen. Dem steht jedoch ein gewichtiges Bedenken entgegen. Der Harn Gesunder wie Kranker enthält oft, vielleicht immer, geringe Mengen einer mucinähnlichen Substanz, die durch Alkohol ebenso leicht, ja leichter gefällt wird, als Pepton, und nach dem Wiederauflösen in Wasser Reactionen darbietet, die in vielen Beziehungen mit jenen der Peptone zusammenfallen. Ich erinnere in dieser Beziehung auf die aus jüngster Zeit stammenden Untersuchungen Leube's (C.-Bl. 1879. 239; Sitzungsber. der phys.-med. Societ. zu Erlangen **10.** 112), denen zu Folge der in normalem Harne durch Alkohol erzeugte Niederschlag eine Substanz enthält, die sich durch die Biuretprobe und die Millon'sche Reaction als Eiweisskörper charakterisirt, jedoch nicht diffusibel, und somit kein Pepton ist. Leube bezeichnete sie vorläufig als Paralbumin. Ich theile weiter unten einiges über ihre Eigenschaften mit, denen zufolge sie dem Mucin nahe steht.

Ferner lassen jene von den angeführten Untersuchungen, bei denen in eiweisshaltigem Harne auf Pepton gefahndet wurde, dem Bedenken Raum, dass die zur Abscheidung des Eiweisses benutzten Methoden keine restlose Entfernung desselben zur Folge hatten, in welchem Falle geringe, der Abscheidung entgangene Antheile, die später erhaltenen Peptonreactionen veranlasst haben könnten. Dass in dieser Beziehung Kochen mit nachfolgendem Säurezusatze keine absolut verlässlichen Resultate liefert, indem dabei geringe Eiweissmengen in's Filtrat übergehen können, wird jetzt mehr und mehr zugegeben. Aber auch beim Stehen unter Alkohol wird Eiweiss nicht so rasch unlöslich, als einige der genannten Forscher anzunehmen geneigt sind. Alex. Schmidt (Arch. f. die gesammte Physiologie von Pflüger **13.** 108) beobachtete bei Gelegenheit der Darstellung des Fibrinfermentes, dass aus unter starkem Alkohol aufbewahrten Blutcoagulis noch nach 3 bis 4 Monaten Spuren von fibrinplastischer Substanz mit Wasser ausgezogen werden konnten.

Da das Auftreten von Pepton im Harne bei gewissen Krankheitsprocessen ein allgemeineres pathologisches Interesse darbietet, so habe ich mich bemüht, eine Nachweismethode zu finden, die den geäusserten Bedenken nicht unterliegen und sich zugleich zum klinischen Gebrauche eignen würde. Im Nachstehenden theile ich meine einschlägigen Erfahrungen mit; dem gesteckten Ziele scheint mir unter den mitzutheilenden Verfahren jenes am nächsten zu kommen, welches auf der Verwendung von Phosphorwolframsäure beruht.

2. *Directer Nachweis von Pepton im Harne.* — Wenn es sich darum handelt, die Anwesenheit von Pepton direct im Harne zu erkennen, so kann von den zahlreichen zu Gebote stehenden Peptonreactionen nur die Biuretprobe auf Verwendung Anspruch erheben. Die Xanthoproteïn- und die Millon'sche Probe empfehlen sich dazu nicht, da sie ein positives Resultat in Harnen geben können, die weder Pepton, noch überhaupt einen Proteïnkörper enthalten; ebenso wenig eignen sich dazu die sogen. Alkaloidreagentien, Jodquecksilberkalium, Jodwismuthkalium, Phosphorwolframsäure. Gerbsäure u. a., da dieselben in jedem Harne mehr oder weniger ausgesprochene Fällungen hervorrufen. Ebenso begründete Bedenken lassen sich auch gegen die Verwendung der übrigen, ohnehin wenig charakteristischen Pepton-

proben geltend machen. Nur die Biuretreaction gewährt, im Falle sie bei Abwesenheit von Eiweiss positiv ausfällt, genügende Sicherheit dafür, dass man es wirklich mit Pepton zu thun hat, da sie, so weit bekannt, den Proteïnsubstanzen und dem im Thierkörper und seinen Excreten nie zur Beobachtung gelangten, somit hier nicht in Betracht kommenden Biuret ausschliesslich zukommt. Ihre Verwendbarkeit im Harne wird jedoch durch die Färbung desselben wesentlich beeinträchtigt. Während sie nämlich in ungefärbten Flüssigkeiten bei Betrachtung in ungefähr 5 cm dicker Schicht Pepton noch in einer Verdünnung von 1 : 12000 nachzuweisen gestattet*, so ist ihre Empfindlichkeit, sobald es sich um gefärbte gelbe oder braune Lösungen handelt, eine viel geringere. Stellt man sich durch passenden Zusatz von Natronlauge und Kupfersulfat zu einer verdünnten Peptonlösung eine blassgelbe Flüssigkeit her, und setzt derselben tropfenweise eine gelb gefärbte Lösung, z. B. Pikrinsäurelösung oder Harn zu, so geht die violette Farbe allmälig in Roth, dann in ein schmutziges Rothgelb, zuletzt in Gelb über. Die bei der Biuretreaction erhaltene rothviolette Lösung lässt rothes, blaues und violettes Licht durch, während die Strahlen mittlerer Brechbarkeit absorbirt werden. Da nun gelbe Lösungen blaues und violettes Licht auslöschen, so kann in denselben die violette Färbung nur geschwächt zur Geltung kommen oder auch ganz ausbleiben.

Es lässt sich nach dem Gesagten von der unmittelbaren Anwendung der Biuretreaction auf den Harn keine besondere Empfindlichkeit des Nachweises erwarten. In einer Versuchsreihe, bei der gleiche Harnquantitäten mit steigenden Mengen Pepton versetzt wurden, erhielt ich in der That die erste, nur für geübte Augen erkennbare Andeutung einer Biuretreaction — röthlichen Stich der Flüssigkeit — bei einem Gehalte von 1,5 g Pepton im Liter (1 : 667) und erst bei 2 g im Liter kam die Reaction unzweifelhaft zur Geltung.

Da die Peptonmengen, die in den Harn übergehen, nach den vorliegenden Erfahrungen stets sehr geringe sind, so würde ihr Auftreten bei directer Prüfung des Harns in der Regel unentdeckt bleiben. Es gelingt nicht, diesem Uebelstande durch vorgängiges Eindampfen zu begegnen, weil beim Einengen des Harnes zugleich mit der Concentration auch die Färbung eine überdies ausser Verhältniss raschere Zunahme erfährt. Den Harn behufs Entfärbung mit Thierkohle zu behandeln, wie dies Schmidt-Mühlheim (Arch. für Physiol. von Du Bois-Reymond 1880. 48) gethan hat, ist vollends unstatthaft, da die Thierkohle neben den Farbstoffen auch beträchtliche Mengen Pepton zurückzuhalten vermag. Eine Lösung von 0,08 Pepton in 100 ccm Wasser giebt, mit einer starken Messerspitze Thierkohle geschüttelt und nach Verlauf einer Stunde filtrirt, keine Biuretreaction mehr.

3. *Nachweis mit Hülfe der Alkoholfällung.* — Aus dem Mitgetheilten ergiebt sich, dass es nothwendig ist, behufs Nachweises kleinerer Mengen Pepton dasselbe vorerst aus dem Harne zur Abscheidung zu bringen. Ich versuchte dies zunächst nach dem Vorgange früherer Untersucher mit Hülfe der Alkoholfällung zu erreichen.

Sollte dieses Verfahren verlässliche Resultate liefern, so musste aus oben erwähnten Gründen der Untersuchung die Abscheidung des mucinähnlichen Körpers vorangehen. Dieselbe lässt sich, wie später gezeigt werden soll, in

---

* Nach Versuchen mit Fibrinpepton. Uebereinstimmend berichtet Schmidt-Mühlheim (Arch. f. Physiol. von Du Bois-Reymond 1879. 42), dass die Natronkupfersulfatreaction in Lösungen von 1 : 10000 noch eine wahrnehmbare Rothfärbung bewirkt.

verhältnissmässig einfacher Weise erreichen. Allein, wenn es gleich gelingt diese Schwierigkeit zu beseitigen, so stellt sich doch der ausgedehnteren Anwendung der Alkoholfällung der Umstand in den Weg, dass die dabei erzielte Empfindlichkeit des Nachweises immer noch viel zu wünschen übrig lässt. Eiweisspepton ist, wie schon von mehreren Seiten bemerkt wurde, in Alkohol nicht ganz unlöslich. In meinen Versuchen wurde eine Lösung von 0,5 g Pepton in 1 l Wasser durch das doppelte Volumen 95 procentigen Alkoholes nicht gefällt. Erst bei einem Gehalte von 1,0 g im Liter rief der gleiche Alkoholzusatz ganz schwache Trübung der Flüssigkeit hervor. Der Niederschlag setzte sich auch bei tagelangem Stehen nicht ab; filtrirte man jedoch und zog das Filter, auf dem kein sichtbarer Niederschlag zurückgeblieben war, mit Wasser aus, so gelang es, in demselben die Spur einer Biuretreaction zu erhalten. Bei der Anwendung der Alkoholfällung auf den Harn ergab sich weiter, dass erst bei einem Gehalte desselben von 1,5 bis 2,0 g im Liter der Niederschlag unzweifelhafte Biuretreaction ergab.

4. *Nachweis mittels Fällung mit Gerbsäure.* — Befriedigendere Resultate als mit den mitgetheilten Methoden erhält man mit Hülfe des nachstehenden Verfahrens, das von dem Gedanken ausgeht, das Pepton mit Gerbsäure zu fällen und aus dem Niederschlage durch Baryt wieder frei zu machen. Ich verfahre dabei, wie folgt:

Der Harn wird mit Gerbsäurelösung versetzt, der entstandene Niederschlag nach 24 Stunden auf ein kleines Filter gebracht und von anhängendem Harne durch Waschen mit Wasser, dem etwas Gerbsäure und schwefelsaure Magnesia zugesetzt ist, befreit.

Der Gerbsäurezusatz hat seinen Grund in dem Umstande, dass der Tanninniederschlag beim Waschen Gerbsäure abgiebt und schliesslich in Lösung geht; der Zusatz von schwefelsaurer Magnesia beruht auf der Erfahrung, dass reine Peptonlösungen auch bei beträchtlicher Concentration mit Gerbsäurelösung mehr oder weniger deutliche Opalescenzen, aber keine Niederschläge geben, während sofort dichte Fällung erfolgt, wenn ein Neutralsalz — ich bediente mich fast ausschliesslich des Magnesiumsulfates — hinzugefügt wird*. Bei genügendem Salzgehalte zeigt die Gerbsäure Pepton noch in einer Verdünnung von 1 : 10000 durch sehr schwache, doch deutliche Trübung an.

Der Harn enthält stets eine mehr als genügende Salzmenge; die Abscheidung des Peptons nach dem eingeschlagenen Verfahren ist daher eine sehr vollständige.

Der Niederschlag wird nun in einer Schale mit gesättigtem Barytwasser gut zusammengerührt und damit nach Zusatz einiger Stücke festen Barythydrates zum Kochen erhitzt. Unterlässt man es, den Niederschlag mit dem Baryt innig zu verrühren, so bäckt er beim Kochen zu harzartigen Klumpen zusammen, die dann vom Baryt nur langsam angegriffen werden. Nach einige Minuten währendem Kochen wird in einen Kolben filtrirt, das Filtrat nochmals mit Barytwasser versetzt und so lange kräftig geschüttelt, bis die Flüssigkeit, von dem dunkel gefärbten Niederschlage abfiltrirt, farblos oder schwachgelb erscheint. Sie enthält jetzt keine Gerbsäure mehr, wie man sich durch Neutralisiren und Zusatz von Eisenchlorid überzeugen kann. War in dem ursprünglichen Harne Pepton vorhanden, so ist dasselbe in der barythaltigen Lösung mittels Biuretreaction nachweisbar. Zu diesem Behufe kann man entweder den Baryt erst mit Schwefelsäure unter Vermeidung von Ueber-

* Aehnliches habe ich an Lösungen von gereinigtem Mucin beobachtet.

schuss ausfällen, das Filtrat vom Bariumsulfate einengen und mit Natron und Kupferlösung in bekannter Weise prüfen, oder aber, was kürzer und mindestens ebenso verlässlich ist, man fügt zu dem barythaltigen Filtrate direct einige Tropfen Kupferlösung, filtrirt nach gutem Umschütteln den entstandenen Niederschlag ab und betrachtet die resultirende Flüssigkeit in ungefähr 4—5 cm dicken Schichten. Rothe oder violette Färbung zeigt Anwesenheit von Peptonen an.

In mehreren Versuchsreihen, in denen ich normalen concentrirten Harn mit steigenden Mengen Pepton versetzte, konnte übereinstimmend bei einem Gehalte von 0,15—0,2 g im Liter die erste erkennbare Rothfärbung erhalten werden, während geringere Mengen sich dem Nachweise entzogen. In nicht gefärbten Flüssigkeiten, z. B. wässerigen Peptonlösungen, konnten noch viel geringere Mengen nach diesem Verfahren erkannt werden.

5. *Nachweis mit Hülfe der Fällung mit Phosphorwolframsäure.* — Das eben beschriebene Verfahren wird wesentlich vereinfacht, wenn man zur Fällung des Peptons Phosphorwolframsäure statt Gerbsäure verwendet. Man versetzt den zu prüfenden Harn mit ungefähr einem Zehntel seines Volumens conc. Salzsäure, fügt eine saure Lösung von phosphorwolframsaurem Natron hinzu und bringt den entstandenen Niederschlag sofort auf's Filter. Absitzenlassen des Niederschlages ist zu vermeiden, da sich sonst über der erst erhaltenen, wenig gefärbten Fällung eine Schicht röthlicher Flocken ablagert, deren Farbstoffgehalt späterhin die Erzielung einer charakteristischen Biuretfärbung verhindern kann.

Der auf's Filter gebrachte Niederschlag wird mit verdünnter (3 – 5 proc.) Schwefelsäure gewaschen, hierauf in eine Schale gebracht, mit Baryt in Substanz auf's innigste verrieben, das Gemenge mit wenig Wasser angerührt und kurze Zeit erwärmt. Die von den gebildeten unlöslichen Barytverbindungen abfiltrirte Flüssigkeit wird in beschriebener Weise zur Anstellung der Biuretreaction benutzt.

Controlversuche mit diesem bequemen und wenig Zeit in Anspruch nehmenden Verfahren gaben Resultate, die ebenso gut, eher noch zufriedenstellender waren, wie jene der Gerbsäuremethode. 0,2 g Pepton in 1 l Harn gaben deutliche Rosafärbung bei der Biuretprobe; selbst bei Anwesenheit von nur 0,1 g in dem gleichen Harnvolumen trat noch eine Andeutung der Reaction ein.

Die angedeuteten Vorzüge sind Grund, dass ich mich dieses Verfahrens jetzt ausschliesslich bediene. Für klinische Zwecke dürfte es sich als am besten geeignet erweisen.

6. *Abscheidung des mucinähnlichen Körpers.* — Wie bereits erwähnt, ist das Vorkommen eines durch Alkohol fällbaren, Eiweissreactionen darbietenden Körpers im Harne eine nichts weniger als seltene Erscheinung. Versetzt man concentrirten normalen Harn mit dem doppelten Volumen Alkohol von 95 p. c., so erhält man einen grobflockigen gallertartigen Niederschlag, der, wie die mikroskopische Untersuchung lehrt, aus einer höchst feinkörnigen, beinahe homogenen Masse mit eingelagerten nadelförmigen Kryställchen besteht. Filtrirt man den Niederschlag ab und bringt ihn in Wasser, so lösen sich die Kryställchen rasch auf und zugleich geht ein grösserer oder geringerer Antheil der gallertartigen Substanz in Lösung. Die erhaltene Flüssigkeit enthält schwefelsauren Kalk und zeigt ausserdem nachstehendes Verhalten:

Sie wird durch Essigsäure getrübt, im Ueberschusse von Essigsäure löst sich die Trübung nicht, wohl aber auf Zusatz von concentrirter Salzsäure und

Salpetersäure. Beim Kochen erfolgt starke Trübung, die auf Essigsäurezusatz flockig wird, Tannin und Phosphorwolframsäure geben Niederschläge. Natronlauge und Kupfersulfat rosenrothe Färbung (Biuretreaction). Bleisalze fällen die fragliche Substanz; das Filtrat giebt dann keine Biuretreaction mehr. Auch der in Wasser ungelöst gebliebene Antheil des Alkoholniederschlages enthält nicht unbeträchtliche Mengen einer Proteïnsubstanz, die nach Auflösen in Alkali oder Zerkochen mit Baryt durch die Biuretreaction nachgewiesen werden kann.

Da der fragliche Proteïnkörper (vielleicht handelt es sich um ein Gemenge von zweien), wie aus dem Mitgetheilten hervorgeht, neben Pepton in den Gerbsäure- und Phosphorwolframsäureniederschlag übergehen und aus demselben durch Kochen mit Baryt wieder frei gemacht werden kann, so ist es nothwendig, ihn vor Beginn der Untersuchung abzuscheiden, wenn man sich nicht der nahe liegenden Gefahr aussetzen will, Pepton zu finden, wo keines vorhanden war. Die Abscheidung gelingt in einfacher und völlig genügender Weise durch Fällung mit essigsaurem Blei; es ist dazu keine vollständige Ausfällung des Harns nothwendig, vielmehr genügt es, ihn unter Umrühren mit so viel Bleilösung zu versetzen, dass ein dichter flockiger Niederschlag entsteht. Das Filtrat ist dann noch frei von Blei, während bereits der mucinähnliche Körper völlig entfernt ist. Alkohol fällt aus der Flüssigkeit einen rein krystallinischen Niederschlag, der sich in Wasser vollständig löst und keine Spur von Biuretreaction darbietet. (Forts. folgt.)

Patente: N. Stenzel, Prag, und L. Broz, Rockcyan. *Auftragen der Emailmasse* auf den Kern der Gussform. Ueberziehen des Kernes mit Graphit, dann mit Email, Trocknen etc. (D. P. 9621. v. 12. Juli. 79.) — E. Stutzer, Berlin. Herstellung von *Kunstwolle*: aus Mischen von Wolle mit Jute, Hanf, Nessel etc. (D. P. 10122. v. 19. Oct. 79.) — Sidney Gilchrist Thomas. *Phosphate aus Bessemerschlacken* (s. S. 576.) Lösen in Säure, Behandeln mit Braunstein oder Chlor. Neutralisiren mit Kalk oder Dolomit, Glühen des gefällten Eisenphosphats mit Na_2SO_4 und Kohle etc. (E. P. 3196. v. 9. Aug. 79.)

Inhalt: Beilstein, F., Eigenschaften der Platintiegel 614. — Beketoff, N., Einige Eigensch. des Natriumoxydes 611. — Berthelot, Therm. Untersuch. über die Auflösung des Chlors in Wasser (Berthelot) 609. — Capranica, St., Neue Guanidinreactionen 616. — Ciamician, G. L., Verbb. aus d. Pyrrolreihe 613. — Cehn, F., und Miflet, Untersuch. d. atmosph. Luft 615. — Davis, G. E., Untersuch. d. Bleikammergase 615. — Duvillier, E., Einige Verbb., welche der Gruppe des Kreatins und Kreatinins angehören 614. — Duvillier, E., und A. Buisine, Einwirk. von Aethylchlorid auf die Aethylamine 612. — Eder, J. M., Zersetz. des Eisenchlorides u. einiger organ. Ferridsalze im Lichte 612. — Fleissner, F., Best. der Halogene in Chloraten, Bromaten und Jodaten 615. — Heintz, W., Triacetondiamin 612. — Hofmeister, Fr., Zur Lehre vom Pepton 619. — Jay, Einfl. der Gase auf die Best. des Stickstoffes im Harne 616. — Kajander, N., Lösungsgeschwindigkeit des Magnesiums in verschied. Säuren 612. — Kolli, A., und Vachović, Versuche zur Synthese d. Saccharose 613. — Koster, A., Neue Verunreinigung des Natriumdicarbonates 612. — Loew, O., Hypothese über die Bildung des Albumins 617. — Marcet, W., Best. d. Kohlens. in der Athemluft nach Pettenkoffer's Methode 615. — Moissan, H., Einw. von Schwefelwasserstoff, Sauerstoff und Chlor auf Chromsesquioxyd 612. — Mokrousoff, J., Quantit. Best. von As_2O_3 in vergifteten Cadavern 615. — Müller, W., und J Hagen, Verh. des Traubenzuckers zu Kupferoxydhydrat 616. — Nilson, L. F., Atomgew. und die wichtigsten Eigensch. des Scandiums 612. — Nilson, L. F., und O. Pettersson, Atomgew. und die wichtigsten Eigensch. des Berylliums 613; Molecularwärme und Molecularvolumina der seltenen Erden und deren Sulfate 612. — Orloff, P., Quantit. Best. von Quecksilber in thierischen Leichnamen 615. — Potilitzin, A., Verdrängung des Chlors im Kaliumchlorid durch Brom 611. — Prescott, A. B., Kalium- und Natriumaluminat 612. — Reichardt, E., Qualit. und quantit. Bestimm. des Arsens in kleinsten Mengen durch Arsenwasserstoff 615. — Salkowsky, E., Quantit. Bestimm. der Schwefelsäure im Harne 616. — Stenzel, N., und L. Broz, Auftragen der Emailmassen auf den Kern der Gussform 624. — Stutzer, E., Herst. von Kunstwolle: aus Mischen von Wolle mit Jute, Hanf, Nessel etc. 624. — Thomas, S. G., Phosphate aus Bessemerschlacken 624. — Thomsen, Jul., Thermochem. Untersuch. über den Cyanwasserstoff 6.. — Tommasi, D., Neue isomere Umwandl. des Aluminiumhydrates 612. — Varfolomojeff, V., Methode der Zerstörung organ. Substanzen 616. — Warington, R., Best. der Salpetersäure als Stickoxyd durch Eisenoxydulsalze 615. — Willm, Th., Zur Chrombest. 615. — Yver, A., Trennung von Cadmium und Zink 614. — Ziegler, G. A., Prüfung der Salzsäure auf SO_2 und As 615. — Zulkowsky, K., Verhalten der Stärke gegen Glycerin 613.

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

No. 40. **Chemisches Central-Blatt.** 6. October 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

J. M. Eder u. **E. Valenta**, Zur Kenntniss der *Eisenoxalate* und einiger ihrer Doppelsalze. Durch diese Untersuchung wurde festgestellt, dass das normale Ferridoxalat, $Fe_2(C_2O_4)_3$, ein grünlichgelbes, in Wasser leicht lösliches Salz ist, während das beim Vermischen von Eisenchlorid mit nicht überschüssigem Ammoniumoxalat allmälig ausfallende rothbraune Salz, welches nach den älteren Untersuchungen als das normale Ferridoxalat aufgefasst wurde, ein basisches Salz, $Fe_2(C_2O_4)_3.Fe_2(OH)_6.4H_2O$, ist. Beim Behandeln mit siedendem Wasser wird diesem Salze Oxalsäure entzogen und es geht in ein überbasisches Ferridoxalat, $Fe_2(C_2O_4)_3.9Fe_2(HO)_6$, über. Die Doppelsalze des Ferridoxalates mit 3 Mol. Alkalioxalat, sämmtliche von grüner Farbe, waren nach folgenden Formeln zusammengesetzt: Kaliumferridoxalat, $Fe_2(C_2O_4)_6.K_6 + 6H_2O$, Natriumferridoxalat, $Fe_2(C_2O_4)_6.Na_6 + 11H_2O$, Ammoniumferridoxalat, $Fe_2(_2O_4)_6.(NH_4)_6 + 8H_2O$. Bei den beiden letztgenannten wurde ein anderer Gehalt an Krystallwasser gefunden, als man bis jetzt annahm. Ein neues Salz ist das Kaliumferridoxalat mit 1 Mol. Kaliumoxalat, $Fe_2(C_2O_4)_4.K_2 + 5H_2O$; es zeichnet sich durch seine olivenbraune Farbe und leichte Löslichkeit in Wasser aus. In dem olivenbraunen Kaliumferridoxalate war das dem rothen Kaliumchromidoxalate analoge Eisendoppelsalz gefunden worden.

Vom Ferrooxalat wurde die Darstellungsweise guter Krystalle und die Löslichkeitsverhältnisse angegeben. Von den Doppelsalzen des Ferrooxalates ist das Kaliumferrooxalat, $Fe(C_2O_4)_2.K_2 + H_2O$, das Ammoniumferrooxalat, $Fe(C_2O_4)_2.(NH_4)_2 + 3H_2O$, genauer beschrieben, während das Natriumsalz nicht in genügender Reinheit erhalten wurde. Ueberall sind genaue Löslichkeitsbestimmungen bei verschiedenen Temperaturen, sowie das Verhalten der Salze gegen Wärme beigefügt. (Wien. Anz. 1880. 165—66. [15.*] Juli. Wien.)

L. Varenne, Untersuchungen über die *Passivität des Eisens*. (Ann. Chim. Phys. [5.] **20**. 240—47; C.-Bl. 356.)

Albert B. Prescott, Ueber *Zinkoxyd in alkalischer Lösung*. (J. Amer. Chem. Soc. **2**.; Chem. N. **42**. 30—31. 16. Juli.)

A. Ditte, Ueber die *Fluorverbindungen des Urans*. Behandelt man grünes Uranoxyd, U_3O_4, mit überschüssiger conc. Flusssäure, so wird es in der Kälte langsam, bei 50° rasch angegriffen. Unter schwacher Gasentwickelung erhält man eine gelbe Flüssigkeit und einen fein pulverigen grünen Niederschlag. Verdampft man dann zur Trockne, nimmt den Rückstand mit siedendem Wasser wieder auf, filtrirt und dampft das Filtrat etwas ein, so scheiden sich Krystalle ab, welche, bei 120° getrocknet, die Formel $U_2Fl_3,4HFl$ haben, welches beim Erhitzen in U_2Fl_3 übergeht. Das auf dem Filter zurückgebliebene grüne Pulver ist $(U_2O_2)Fl$. Hiernach lässt sich für die Einwirkung der HFl auf U_3O_4 folgende Gleichung aufstellen:

$$2U_3O_4 + 9HFl = 2(U_2Fl_3,HFl) + (U_2O_2)Fl + 6HO + H.$$

Das Uranylfluorür, $(U_2O_2)Fl$, welches sich auch durch Einwirkung von HFl auf Uranoxydul darstellen lässt, wird durch Erhitzen in flüchtiges Uranoxyfluorür, U_2OFl_2, und schwarze glänzende Krystalle von Uranoxydul zersetzt, wobei Sauerstoff entweicht:

$$2(U_2O_2Fl) = U_2OFl_2 + U_2O_2 + O.$$

Hiermit ist ein sehr einfaches Mittel zur Darstellung von Uranoxydul gegeben: man braucht

dem grünen Oxyde (welches man durch Erhitzen des Sesquioxydes erhält) nur einige Tropfen Fluorwasserstoffsäure hinzuzusetzen und zu glühen, wodurch jenes den vierten Theil seines O abgiebt und in krystallisirtes Oxydul übergeht. — Das Oxyfluorür, U_2OFl_2, ist sehr löslich in Wasser, schmilzt bei Rothgluth und verflüchtigt sich in Form dicker Dämpfe, welche sich an den kälteren Theilen des Tiegels ansetzen; durch den O der Luft werden die Dämpfe sogleich in schwarzes unlösliches U_2O_2 verwandelt.

Vf. hat ferner folgende Verbindungen dargestellt:

$U_2O_2Fl, 2KFl$; $2(U_2OFl_2, 2KFl)3HO$ oder $(U_2OFl_2, 2KFl)3HO$; $U_2OFl_2, 2KFl, HO$; $U_2O_2Fl, 2RbFl$; $U_2OFl_2, 2RbFl, 6HO$; $U_2O_2Fl, 2NaFl$; $U_2O_2Fl, 2LiFl$.

Aus den Versuchen, die zur Darstellung der letzteren Salze führten, ergiebt sich im Allgemeinen, dass durch Einwirkung neutraler alkalischer Fluoride auf grünes Uranoxyd schöne unlösliche, wasserfreie Verbindungen von der Formel $U_2O_2Fl, 2MFl$ entstehen, während sich durch Einwirkung saurer Fluoride lösliche wasserhaltige Salze bilden, deren Zusammensetzung vielleicht durch die Formel $U_2OFl_2, 2MFl, nHO$ ausgedrückt werden kann. (C. r. **91**. 115—18 und 166—68. [12.* u. 19.*] Juli.)

J. M. v. Bemmelen, Die *chemische Zusammensetzung einiger Oxydhydrate*: Zinnoxyd-, Siliciumoxyd-, Mangandioxydhydrat. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1466—69. 26. [16.] Juli. Leiden).

A. Potilitzin, Ueber die *Einwirkung von Wasserstoff auf die Haloidsalze des Silbers* und über das *Princip des Maximums an Arbeit*. Das Silber wird aus diesen seinen Verbindungen durch H verdrängt. Die Menge des ausgeschiedenen Silbers ist abhängig von der Menge des Haloides, unabhängig von der bei der Reaction frei werdenden Wärme. Die Einwirkung von Ag auf HCl-Gas beginnt beim Erwärmen, wie die umgekehrte Reaction, und lässt sich bis zu einem gewissen Temperaturgrade fortführen, selbst wenn dabei Wärme frei wird. Wässerige Salzsäure wird durch Ag bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, wobei Wärme latent wird. Alle diese Reactionen widersprechen dem Principe der grössten Arbeit und zeigen sich abhängig von den Atomgewichten, der Masse und der Wärme. (Ž. rusk. chim. obšč. **12**. 7. Febr. 1880. [24. Dec. 1879.]

Max Rosenfeld, Ueber die *Nichtexistenz des Kalium-Kupferoxydes und zwei neue basische Kupferchromate*. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1469—75. 26. [16.] Juli. Teschen.)

4. Organische Chemie.

Ad. Renard, *Elektrolyse des Benzols*. Durch ein Gemenge von 65 ccm Alkohol, 15 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) und 20 ccm Benzol wurde der Strom von 5 Bunsen'schen Elementen geleitet. Am —Pol entwickelte sich H und die +Elektrode überzog sich mit einer schwarzen theerigen Masse, welche bald zu Boden sank. Nach 2 Tagen wurde die Flüssigkeit mit dem 3fachen Volumen Wasser versetzt, wodurch sich eine schwarze aufschwimmende ölige Schicht abschied. Diese wurde getrennt und mit Natronlauge behandelt, wodurch sich der unzersetzte Antheil des Benzols und etwas Essigäther ausschied. Aus der alkalischen Lösung erhielt man durch Zusatz von Säure eine reichliche Menge eines braunen festen Harzes. — Die von dem Benzol geschiedene wässerige Lösung wurde mit Kreide gesättigt und durch Verdunstung vom Alkohol befreit, dann durch Thierkohle entfärbt und mit Bleiacetat versetzt. Nach Abscheidung des hierdurch erzeugten Niederschlages versetzt man das Filtrat abermals mit Bleiacetat und Ammoniak. Hierdurch wurde ein reichlicher Niederschlag erhalten, welchen man in Wasser vertheilte und mit H_2S zersetzte. Das Filtrat hiervon ergab durch Verdunsten einen Syrup, aus dem sich beim Erkalten ein Krystallmagma bildete, welches man mit Aether extrahirte. Aus der ätherischen Lösung scheiden sich lange farblose Nadeln ab, welche der Analyse zufolge als *Isobenzolglykol*, $C_6H_6(OH)_2$, angesehen werden müssen. Derselbe ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt bei 171° und sublimirt dann unter Zersetzung, reducirt die Kupferlösung, fällt Silbernitrat und giebt damit auf Zusatz von Ammoniak metallisches Silber; fällt weder Bleiacetat noch -subacetat, giebt aber mit ersterem und H_3N einen reichlichen Niederschlag; wird durch verdünnte Salpetersäure oxydirt, wobei Oxalsäure entsteht; giebt mit Essigsäureanhydrid, auf 140° erhitzt, eine farblose Flüssigkeit, welche durch Zusatz von Wasser unlösliche glänzende Krystalle von *Essigsäure-Isobenzylglykol*, $C_6H_6(OC_2H_3O)_2$, abscheidet. Dieser Aether ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 121° und siedet bei 300°.

Die Bildung dieses Glykols aus Benzol lässt sich nur verstehen, wenn man annimmt, dass 2 Mol. Hydroxyl durch das Benzol fixirt werden, welche als CHOH im Molekül der neuen Verbindung enthalten sein müssen. (C. r. **91**. 175—77. [19.*] Juli.)

E. Wroblevsky, Ueber *Nitroxylol*. 1. Festes N giebt nach Vf. bei aller Oxydation Nitroisophtalsäure. 2. Aus festem N dargestelltes Xylidin liefert zwei Nitroxylidine, deren eines sich in das Nitroxylol, $C_6H_2(CH_3)H(CH_3)NO_2$, zurückverwandeln lässt, das zweite hingegen in $C_6H_3(CH_3)NO_2(CH_3)$. (Ž. rusk. chim. obšč. **12**. 11. Febr. 1880. [26. Decemb. 1879.] Petersburg.)

A. Ziegler und **W. Kelbe**, Ueber die *Synthese des m-Isopropyltoluols* mittels der Chloraluminiumreaction. Dieselbe geschah durch Erhitzen von Toluol mit Isopropyljodür und Al_2Cl_6. Das Product ist identisch mit dem von Kelbe aus Harzöl dargestellten Cymol (S. 515), wie die Vergleichung der daraus dargestellten Sulfosäure und die Oxydation (Isophtalsäure) zeigt. Beide sind Metaisopropyltoluol. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1399—1402. 26. Juli. Karlsruhe.)

J. Herzig, Ueber *Phenolorthosulfosäure* und ihr Verhalten gegen schmelzendes Kali. Wie früher Solomanoff, so hat auch Vf. gefunden, dass das Kaliumsalz der Phenolorthosulfosäure mit verschiedenem Wassergehalte krystallisirt, aber wahrscheinlich nur in zwei Formen, entweder mit 2 Molekülen, oder wasserfrei. Ersteres konnte leicht rein erhalten werden und wurde auch krystallographisch charakterisirt. Das bei derselben Reaction entstehende Parasalz konnte leicht von der Orthoverbindung getrennt werden. Die dritte isomere Sulfosäure (Meta) konnte Verf. niemals erhalten. In der Kalischmelze liefert die Orthosäure neben Brenzkatechin (bis zu 8 p. c.), ca. 2 p. c. eines Diphenols, das sich in allen Eigenschaften identisch mit dem von Linke aus der Parasäure dargestellten erwies. (Wien. Anz. 1880. 171. [15.*] Juli. Wien, Barth's Labor.)

E. Ludwig und **J. Mauthner**, Ueber die *Einwirkung von Ammoniak in Wasser auf einige chinonartige Verbindungen*. Im Anschlusse an eine in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft (**4**. 970) enthaltene vorläufige Mittheilung haben Ludwig und Mauthner die in dem Titel angeführten Reactionen einem erneuten Studium unterzogen. Dieses führte zur Erkenntniss, dass die Einwirkung des Ammoniaks auf chinonartige Derivate des Naphtols nicht allein in dem anfangs vermutheten einfachen Austausche der Hydroxylgruppe gegen die Gruppe NH_2 besteht, sondern dass dabei eine complicirtere Reaction stattfindet, die jedenfalls die Condensation mehrerer Moleküle unter Austritt von Wasser zur Folge hat.

1. Die Einwirkung des Ammoniaks auf die *Naphtalinsäure* wurde unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Ob man eine Lösung des Oxynaphtochinons in wässerigem Ammoniak oder eine Mischung der Naphtalinsäure mit trocknem kohlensauren Ammoniak auf 120° erhitzt, oder ob man über Naphtalinsäure, die im Paraffinbade auf dieselbe Temperatur erhitzt wird, einen Strom trocknen Ammoniakgases leitet, immer entsteht neben geringen Mengen von Nebenproducten ein und derselbe Körper, der je nach der Darstellungsmethode ein verschiedenes Aussehen besitzt. Im zweiten Falle stellt er eine dunkelgrüne, metallisch glänzende Masse dar, während die beiden anderen Methoden ein dunkelbraunvioletttes Pulver liefern, neben welchem bei der Anwendung von wässerigem Ammoniak auch häufig metallisch glänzende grüne Schüppchen auftreten. Durch Auskochen mit Wasser, 10 procent. Weingeist und Extrahiren mit Aether wurde der Körper rein erhalten. Er stellt ein mehr oder weniger deutlich krystallinisches Pulver dar, das im Zustande feinster Vertheilung eine violette Farbe besitzt, das sich im Wasser nicht löst, in ätzkalihaltigem Wasser in geringer Menge, etwas leichter in Alkohol löslich ist, von Eisessig, heissem Anilin, Phenol, sowie von conc. Schwefelsäure in etwas erheblicherer Menge aufgenommen wird. Die alkoholische Lösung zeichnet sich durch prächtige optische Erscheinungen aus. Im durchfallenden Lichte besitzt sie die Farbe einer Lösung von Indigocarmin, im auffallenden Lichte erscheint sie feurig blutroth. Mit Salzsäure angesäuert, nimmt sie die Farbe einer wässerigen Fuchsinlösung an, während die Fluorescenzfarbe etwas heller wird. Zusatz von Alkali stellt die ursprüngliche blaue Farbe wieder her. Bei grosser Verdünnung giebt die Lösung ein Absorptions-Spectrum, das zwei scharf begrenzte Bänder im Roth und einen Schatten im Gelb zeigt. Die angesäuerte rothe Lösung zeigt eine ausgebreitete Absorption im Grün.

Ueber das chemische Verhalten wurde folgendes ermittelt: Die Lösungen der Alkalien lösen die Substanz in geringer Menge, Barytwasser wirkt beim Kochen unter Bildung einer in Wasser und Alkohol unlöslichen Verbindung ein, die, durch Säuren zerlegt, wieder den ursprünglichen Körper liefert. Auf Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid entsteht ein braun gefärbter feinkörniger Niederschlag. Durch Erhitzen mit Essigsäure-Anhydrid auf 150° entsteht eine Acetylverbindung, die keine Fluorescenz mehr zeigt. Die anfangs dunkelgrüne Lösung in conc. Schwefelsäure geht beim Erwärmen durch Blau in Violet über. Giesst man die Flüssigkeit dann in Wasser, so scheidet sich nicht mehr, wie aus der kalt bereiteten Lösung in Schwefelsäure ein Niederschlag ab, sondern man erhält eine tiefroth gefärbte klare Lösung, die auf Zusatz von Alkali eine tief blaue Farbe und blutrothe Fluorescenz annimmt. Sowohl die saure als die alkalische Lösung werden auf Zusatz von Zinkstaub sofort entfärbt. Berührung mit Luft stellt ebenso rasch die urprüngliche Farbe wieder her. Das gleiche gilt von der beschriebenen Sulfonsäure. Mit Zinkstaub gemengt und erhitzt, liefert die Verbindung Naphtalin.

2. *Oximidonaphtol* wird durch wässeriges Ammoniak, sowie durch kohlensaures Ammoniak in ähnlicher Weise verändert wie Naphtalinsäure. Es entsteht ein Körper, dessen weingeistige Lösung grünlichgelb ist und hellbraune Fluorescenz zeigt, während Zusatz

von Säuren die Lösung violetroth und die Fluorescenz hellockergelb färbt. Das übrige Verhalten des Körpers ähnelt dem der unter 1 beschriebenen Verbindung.

3. Erhitzt man *Diimidonaphtol* mit wässerigem Ammoniak oder mit trocknem kohlensauren Ammoniak, so entsteht im Wesentlichen dieselbe Verbindung wie aus Oximidonaphtol. Doch sind immer geringe Mengen eines Productes beigemengt, welches aus Oximidonaphtol durch Erhitzen mit Wasser entsteht.

4. Erhitzt man *Oximidonaphtol* mit Wasser auf 150°, so entsteht eine Verbindung, die in kleinen, dunkelgrün metallisch glänzenden Kryställchen erscheint, in Wasser unlöslich, in angesäuertem Wasser in geringer Menge löslich ist. Weingeist löst sie mit tiefblauer Farbe und dunkelrother Fluorescenz auf, die (im Gegensatze zu der in 1. beschriebenen Verbindung) durch Säurezusatz nicht verändert werden, während durch Zusatz von Alkali die Farbe in Violet übergeht.

5. Durch Erhitzen von *Diimidonaphtol* mit Wasser entsteht ein Gemenge der unter 1. und 4. angeführten Körper.

Die Untersuchungen über die chemische Constitution der beschriebenen Verbindungen sind noch nicht zum Abschlusse gelangt. (Wien. Anz. 1880. 162—65. [15.*] Juli. Wien.)

S. Levy und **G. Schultz**, Ueber *gechlorte Chinone*. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1427—30. 26. [15.] Juli. Strassburg.)

John Stenhouse und **Ch. E. Groves**, Ueber das *Betaorcinol und einige seiner Derivate*. (Lieb. Ann. **203**. 285—305; C.-Bl. 1880. 279.)

W. R. Hodgkinson, Ueber die *Einwirkung von Natrium auf einige Aethersalze der Phenylessigsäure*. (J. Chem. Soc. **37**. 481—87; C.-Bl. 1880. 402.)

W. H. Perkin und **W. R. Hodgkinson**, Ueber die Einwirkung von Natrium auf *Essigsäure-Phenoläther*. (J. Chem. Soc. **37**. 487—90; C.-Bl. 1880. 422.)

Zd. H. Skraup, Ueber die *Chinasäure*. Vf. hat durch Oxydation des Chinins mittels Chromsäure Producte erhalten, die in naher Beziehung zu jenen stehen, die er durch denselben Process aus dem Cinchonin und Cinchonidin gewann. Die letztgenannten Basen liefern bekanntlich in reichlichen Mengen einerseits *Cinchoninsäure*, die nach des Verf.s früheren Untersuchungen unstreitig *Chinolinmonocarbonsäure*, $C_9H_6N.COOH$, ist, dann eine syrupöse Säure, endlich Kohlens., während nur Spuren flüchtiger organ. Säuren entstehen. Das Chinin liefert nun dieselben Producte mit dem Unterschiede, dass anstatt der Cinchoninsäure eine neue stickstoffhaltige Säure, die *Chininsäure*, $C_{11}H_9NO_3$, gebildet wird. Dieselbe ist schwach gelblich gefärbt, in Wasser, selbst in kochendem, sehr schwer löslich, ihre Lösungen in Alkalien und alkalischen Erden sind ungefärbt, die in verdünnten Säuren citronenfarben. Ihre Salze krystallisiren leicht, das Kalk- und Barytsalz sind in Wasser weit leichter löslich als die der Cinchoninsäure, sowie die der verschiedenen Pyridincarbonsäuren. Mit grosser Leichtigkeit lassen sich auch Verbindungen mit Mineralsäuren, sowie zwei Platindoppelverbindungen herstellen. Mit Kaliumpermanganat behandelt, wird sie nur schwierig angegriffen und liefert dann hauptsächlich Pyridintricarbons. und nur wenig einer anderen, bisher nicht genau untersuchten Säure. Das Acetylderivat der Chininsäure wird schon durch kaltes Wasser zersetzt. Sehr charakteristisch für dieselbe, sowie für ihre Salze ist der eigenthümliche, dem des Cumarins ähnliche Geruch beim Erhitzen; wahrscheinlich rührt dieser von gebildetem Oxylepidin her. Die aus dem Chinin derivirende syrupöse Säure vermag, wenngleich äusserst schwierig und langsam, sowie unter bisher nicht festgestellten Bedingungen zu krystallisiren, desgleichen die analogen Producte aus den anderen Chininbasen.

Genau dieselben Producte wie das Chinin liefert bei der Oxydation mit Chromsäure auch das demselben isomere *Chinidin* (Conchinin von Hesse). Es wurde insbesondere die Identität der aus letzterem entstehenden krystallisirten Säure mit der Chininsäure ausser Zweifel gestellt.

Aus diesen, sowie aus anderen Thatsachen lässt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit der Schluss ziehen, dass sowohl Chinin und Chinidin, wie Cinchonin und Cinchonidin im Grossen und Ganzen aus denselben Gruppen gebildet sind und insbesondere die Isomerien in den zwei Körperpaaren auf wahrscheinlich untergeordneten Differenzen basiren. Was den Unterschied zwischen Chinin und Cinchonin, sowie zwischen ihren zwei Isomeren betrifft, verdient hervorgehoben zu werden, dass die durch ihre Formeln ausgedrückte Differenz sich auch in den Formeln der aus ihnen entstehenden Säuren findet.

Chinin, sowie Chinidin		Cinchonin und Cinchonidin
$C_{20}H_{24}N_2O_2$		$C_{19}H_{22}N_2O$
	Differenz CH_2O	
Chininsäure		Cinchoninsäure
$C_{11}H_9NO_3$		$C_{10}H_7NO_2$

(Wien. Anz. 1880. 147—48. [8.*] Juli. Wien, Lieben's Labor.)

A. Cobenzl, Notiz über die *Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Ellagsäure.* Lässt man auf Ellagsäure in alkalischer Lösung nascirenden Wasserstoff (aus Natriumamalgam) einwirken, so entstehen unter Umständen, die trotz Verarbeitung von nahe 1 k Ellagsäure nicht genau festzustellen waren, drei verschiedene Producte, deren Analysen zu den Formeln $C_{14}H_{10}O_9$, $C_{14}H_{10}O_7$ und $C_{14}H_{10}O_6$ führten. Versuche zur näheren Aufklärung der Constitution dieser Körper konnten wegen der geringen Menge, in der sie entstehen, nicht gemacht werden. Wird die Operation längere Zeit unter Anwendung von viel Amalgam fortgesetzt, so entsteht, wohl durch die Einwirkung des Natrons zu erklären, γ-Hexaoxydiphenyl, das schon Barth und Goldschmiedt durch Schmelzen von Ellagsäure mit wässerigem Aetznatron erhalten haben. (Wien. Anz. 1880. 171. [15.*] Juli. Wien, Barth's Labor.)

W. H. Perkin, Ueber einige *Oxydationsproducte des p-Toluidins.* (J. Chem. Soc. **37.** 546—54; C.-Bl. 1880. 532.)

S. Gabriel und **A. K. Dambergis**, Ueber *Nitroderivate der Diphenylmono- und -disulfosäure.* (Ber. Chem. Ges. **13.** 1408—12. 26. [13.] Juli. Berlin.)

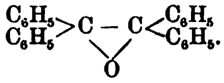
V. Hemilian, *Bereitung des Diphenylenphenylmethans und des Diphenylentolylmethans.* Beide Körper entstehen bei der Einwirkung von Al_2Cl_6 auf Lösungen des Fluorenalkoholchloranhydrides bei überschüssigem Benzol, resp. Toluol. (Z. rusk. chim. obsč. **12.** 4. Febr. 1880. [22. Dec. 1879.] Warschau.)

V. Hemilian, *Darstellung und Eigenschaften von Diphenylparoxylylmethan u. Diphenylnaphtylmethan.* Die erstere Verbindung entsteht bei der Einwirkung wasserentziehender Agentien (P_2O_5, H_2SO_4) auf eine Lösung von Benzhydrol in Paraxylol; ein krystallisirter Körper, bei 91° schmelzend. Die zweite Verbindung bildet sich in analoger Weise aus einem Gemenge von Benzhydrat und Naphtalin; Krystalle, bei 150° schmelzend. (Z. rusk. chim. obsč. **12.** 4. Febr. 1880. [22. Dec. 1879.])

A. Zagumenni, Die *Darstellung von Tetraphenyläthan.* Diese Verbindung entsteht bei der Einwirkung von nascirendem H auf eine essigsaure Lösung des Diphenylcarbinoläthers. Aus 10 g Aether wurden 9—9,2 g Tetraphenyläthan erhalten (ber. 9,5). Man kann aber dasselbe auch direct aus dem Diphenylcarbinol erhalten durch Lösen in Essigsäure und Behandeln mit Salzsäure und Zinn. Den Diphenylcarbinoläther erhielt zuerst Linnemann beim Destilliren und Erhitzen des Diphenylcarbinols im zugeschmolzenen Rohre (300°). Verf. erhielt den Aether auch beim Erwärmen von Diphenylcarbinol mit H_2SO_4 (1 Vol. $H_2SO_4 : 5H_2O$) auf 180° selbst im Kölbchen, sowie beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure. Die Reaction von nascirendem H auf den Aether erklärt Vf. also:

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2CH\\(C_6H_5)_2CH\end{matrix}>O + H_2 = \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}>CH-CH<\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}.$$

Die Formel des Benzpinakolins entw. Vf. im Einklange damit als



(Z. rusk. chim. obsč. **12.** 9. Febr. 1880. [24. Dec. 1879.] Petersburg.)

P. Golubeff, Ueber die *Dinitrodesoxybenzoïne.* Vf. erhielt zwei Desoxybenzoïne: eines durch Einwirkenlassen von rauchender Salpetersäure auf Desoxybenzoïn, ein zweites bei der Einwirkung von Salpetersäure (1,4) auf die Rückstände von der Bereitung des ersteren. Beide sind krystall. Körper vom Schmelzp. 114—16, resp. 125—26. Ersterer liefert bei der Oxydation mit CrO_3 ein neues Dinitrobenzyl (Schmelzp. 205—206), ferner Nitrobenzoësäure und Nitrodracylsäure. (Z. rusk. chim. obsč. **12.** 19. Febr. 1880. [27. Dec. 1879.])

E. v. Sommaruga, Ueber die *Einwirkung des Ammoniaks auf Isatin.* In dieser Arbeit, die sich als Fortsetzung an früher von ihm über diesen Gegenstand veröffentlichte Arbeiten anschliesst, sucht Vf. den Nachweis zu liefern, dass das Isatin mindestens eine Hydroxylgruppe enthält, was mit der Baeyer'schen Formel nicht übereinstimmt. Er stützt sich dabei namentlich auf die Beobachtung, dass das aus Isatin abgeleitete sogen. Diamid selbst mit verdünnten Alkalien Ammoniak entwickelt, was zur Annahme einer Ameïdgruppe im Diamid und, wie Vf. meint, einer Hydroxylgruppe im Isatin führt. Auch glaubt Vf. die Abwesenheit von Imidgruppen in dem genannten Diamid beweisen zu können, und hält, entgegen der von Baeyer aufgestellten Formel, an der verdoppelten Isatinformel $C_{16}H_{10}N_2O_4$ fest. (Wien. Anz. 1880. 146. [8.* Juli.] Wien, Lieben's Labor.)

J. Kachler und **F. V. Spitzer**, Ueber einen neuen *Kohlenwasserstoff der Camphergruppe.* Die Vff. haben eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um den, den Körpern der Camphergruppe zu Grunde liegenden gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ zu erhalten, nachdem sie in früheren Arbeiten den ungesättigten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ dargestellt und dessen innige Beziehungen zum Campher und seinen Derivaten festgestellt haben. Es gelang ihnen in der That, den gesuchten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, das *„Hydrocamphen"*,

zu erhalten, indem sie die Verbindungen $C_{10}H_{17}Cl$ und $C_{10}H_{16}Cl_2$ zum Ausgangspunkte nahmen und deren Chlor durch Wasserstoff ersetzten. Diese Substitution liess sich übrigens nur durch solchen Wasserstoff erreichen, der aus dem Molekül selbst entwickelt wird. Das Hydrocamphen schmilzt über 150°, siedet bei 157—58°, ist nicht fähig, Chlorwasserstoff additionell aufzunehmen und erweist sich Reagentien gegenüber als ausnehmend schwer angreifbar. (Wien. Anz. 1880. 146—47. [8.*] Juli. Wien, Lieben's Labor.)

J. Kachler und **F. V. Spitzer**, *Notiz über Campherkohlensäure.* Diese entsteht bekanntlich bei der Darstellung des Borneols aus Campher nach Baubigny. Formel $C_{11}H_{16}O_3$, giebt mit Aether und Natrium $C_{22}H_{31}NaO_6$, daraus $C_{22}H_{30}BaO_6$ etc. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1412—13. 26. Juli. Wien, Lieben's Labor.)

W. Alexejeff, Ueber die *Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Campher.* Campher giebt mit rauchender Salzsäure nach 6 stündigem Erhitzen auf 170° nur wenig flüssiges Product, der grössere Theil des Camphers bleibt unverändert. Nach 20 Stunden aber erscheint das Ganze verflüssigt. Die gewaschene Flüssigkeit gab beim Fractioniren einen unter 200° und einen höher siedenden Theil, aus welch' letzterem sich leicht fester Campher ausschied. Die aus dem niedriger siedenden Theile gewonnene Fraction 180—190° erwies sich als *Cymol*, das als das Hauptproduct der Einwirkung aufzufassen ist. (Z. russk. chim. obsč. **12.** 186—87. 3. April 1880.)

Robert Schiff, Ueber *Bromnitro-, Nitro- und Amidocampher.* Durch Erhitzen von Bromcampher mit Salpetersäure entsteht $C_8H_{14}<\begin{matrix}C-NO\\ \Vert\\ C-OBr\end{matrix}$; daraus durch KHO: $C_8H_{14}<\begin{matrix}C-NO_2\\ \Vert\\ C-OH\end{matrix}$; daraus (durch Erhitzen im Wasserdampfstrome Camphersäure, Campheranhydrid und Ammoniak und) durch Reduction in Kalilauge mit Na-Amalgam Amidocampher, $C_{10}H_{14}<\begin{matrix}OH\\ NH_2\end{matrix}$. Daraus a. durch Einwirkung von salpetriger Säure Oxycampher, b. freiwillig, sowie durch Destillation mit Salzsäure im Wasserbade Dicamphorilimid, $C_{20}H_{31}NO_2$, nach:

$$\begin{matrix}C_8H_{14}<\begin{matrix}C-OH\\ \Vert\\ C-NH_2\end{matrix}\\ C_8H_{14}<\begin{matrix}C-NH_2\\ \Vert\\ C-OH\end{matrix}\end{matrix} - NH_3 = \begin{matrix}C_8H_{14}<\begin{matrix}C-OH\\ \Vert\\ C\end{matrix}\\ \quad >NH\\ C_8H_{14}<\begin{matrix}C\\ \Vert\\ C-OH\end{matrix}\end{matrix}$$

c. eine neue ölige Base von coniinartigem Geruche. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1402—6. 26. Juli. Modena.)

Robert Schiff, Stellung des *Broms im Bromcampher.* Die Gesammtheit des Verhaltens des in der vorigen Mittheilung besprochenen Bromcamphers spricht für das Vorhandensein der Gruppe $\equiv$C—OBr (nicht $\equiv$C—Br). (Ber. Chem. Ges. **13.** 1406—7. [26.*] Juli. Modena.)

Robert Schiff, *Einwirkung von Chlorzink auf Bromcampher.* Bei 150—160° entsteht *Hexahydroparaxylol*, C_8H_{16} (verschieden von dem von Wreden aus Xylol und aus Camphersäure erhaltenen) und dasselbe flüssige Thymol, $C_{10}H_{14}O$, welches Kekulé aus Campher und Jod erhielt. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1407—8. 26. Juli. Modena.)

K. Bötsch, Zur *Kenntniss der Saligeninderivate.* Nach dem Vorgange von Cannizzaro und Körner hat Vf. den *Aethylsalicylalkohol* gewonnen, der eine bei 265° siedende, angenehm riechende farblose Flüssigkeit ist, die bei 0° krystallinisch erstarrt. Er hat ausserdem nochmals den Methylsalicylalkohol von C. und K. dargestellt und sich bestimmt von der Verschiedenheit desselben von dem Caffeol Bernheimer's überzeugt, welch' letzterem demnach wohl die Formel $C_6H_4\begin{cases}OH\\ CH_2.O.CH_3\end{cases}$ zukommt. (Wien. Anz. 1880. 170. [15.*] Juli. Wien. Barth's Labor.)

A. Wischnegradsky, Ueber die *Reduction von Chinolin und Aethylpyridin.* In letzterer Zeit ist man bezüglich vieler Alkaloide dahin geführt worden, sie als Verbindungen zweier besonderer Gruppen, der Chinolin- und Pyridingruppe, aufzufassen. Nimmt man die Körner'schen Formeln an, wonach Pyridin als substituirtes Benzol und Chinolin als substituirtes Naphtalin gilt, in denen CH durch N vertreten ist, so lässt sich erwarten, dass sich diese Verbindungen durch H in secundäre Basen umwandeln lassen, und dass fähig sein werden, sich mit anderen Gruppen als secundäre Amine zu verbinden. Diese Voraussetzung bestätigte sich. Vf. erhielt aus Chinolin mittels Sn und HCl ein Tetrahydrochinolin, $C_9H_{11}N$, das durch Behandlung mit C_2H_5J und nachherige Verseifung in Aethyltetrahydrochinolin, $C_9H_{10}N(C_2H_5)$, überführt wurde. Letzteres verbindet sich nochmals mit C_2H_5J, das Product lässt sich nicht mehr verseifen, giebt aber mit AgOH ein stark alkalisches Hydrat: $C_9H_{10}N(C_2H_5)_2OH$. Das Tetrahydrochinolin giebt ebenso leicht Substitutionsproducte mit Chlorbenzol, Essigsäureanhydrid etc. Aethylpyridin gab ande-

seits bei der Reduction mit Na und Alkohol ein scharf riechendes Product, das mit C_2H_5J behandelt und verseift, äthylirtes Hexahydroäthylpyridin, $C_5H_9(C_2H_5)NC_2H_5$, gab. (Z. rusk. chim. obsč. **12**. 16—18. Febr. 1880. [27. Dec. 1879.] Petersburg.)

Ph. Zöller, *Xanthogensäure, ein Fällungsmittel der Eiweisskörper.* Wenige Tropfen Kaliumxanthogenat genügen, um in sauren Lösungen flockige Eiweissausscheidung hervorzubringen. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1062—64. 14. Juni. [22. Mai.] Wien.)

H. Wiesner, Ueber *Pyroguajacin.* Der Vf. hat aus 30 k Guajakharz ca. 140 g reines Pyroguajacin erhalten. Auf Grund übereinstimmender Analysen, einer Dampfdichte-Bestimmung, einer Dikalium-, Diacetyl- und Benzoylverbindung wird für dasselbe die Formel $C_{18}H_{18}O_3$ aufgestellt, in der zwei Sauerstoffe in Form von Hydroxylen enthalten sind. Bei der Reduction mit Zinkstaub liefert das Pyroguajacin vornehmlich einen neuen Kohlenwasserstoff, $C_{12}H_{12}$, der *Guajen* genannt wird. Dieser liefert mit Chromsäure oxydirt ein Chinon, $C_{12}H_{10}O_2$. Mit Aetzkali geschmolzen giebt das Pyroguajacin zunächst einen Körper, $C_{12}H_{12}O_2$, der durch eine prachtvoll blaue Farbenreaction mit Eisenchlorid ausgezeichnet ist und als Dihydroxylderivat des Guajens angesprochen werden kann. Beim weiteren Schmelzen erhält man eine Säure mit rother Eisenreaction. Beide Substanzen, namentlich die letztere, entstehen nur in untergeordneter Menge. Mit Berücksichtigung aller Versuchsergebnisse lässt sich als nähere Formel für das Pyroguajacin $O{<}{}^{C_{12}H_{10}-OH}_{C_6\,H_6-OH}$ als wahrscheinlich aufstellen. (Wien. Anz. 1880. 169—70. [15.*] Juli. Wien, Barth's Labor.)

K. Bötsch, Ueber das *Verhalten einiger Harze über Zinkstaub.* In ähnlicher Weise wie Ciamician hat Vf. einige Harze und zwar zunächst Drachenblut und Guajakharz der genannten Reaction unterworfen. Das erstgenannte Harz liefert vorzugsweise Styrol, Metastyrol, dann Aethylbenzol und in geringer Menge sauerstoffhaltige Körper, die ätherartige Derivate homologer Phenole zu sein scheinen. Guajakharz giebt als Hauptproduct Kreosol, ferner Toluol, Meta- und Paraxylol, etwas Pseudocumol und in geringer Menge einen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{12}$, identisch mit Guajen. (Wien. Anz. 1880. [15.*] Juli. Wien, Barth's Labor.)

M. Hanriot und **E. Doassans**, Ueber *das Macrocarpin, eine Substanz aus Thalictrum macrocarpum.* Das Macrocarpin wird erhalten, wenn man die Wurzeln von Thalictrum macrocarpum mit Alkohol erschöpft, letzteren abdestillirt, den glasigen aufgeblähten Rückstand in wenig Alkohol löst und durch Wasser wieder fällt. Hierbei muss man jede Temperaturerhöhung vermeiden. Das Macrocarpin ist gelb, krystallisirt in langen Nadeln, löslich in Wasser und Alkohol und Amylalkohol, unlöslich in Aether; wird bei 90°—100° dunkel, bei 150° schwarz, zersetzt sich bei 200° unter Aufblähen; völlig neutral, wird durch die meisten Säuren gefällt, ist bei Anwesenheit von Säuren sehr beständig, wird aber ohne diese beim Kochen mit Wasser langsam zersetzt, löst sich in Ammoniak, wird durch Bleiacetat nicht gefällt, giebt mit Jodtinctur und Silbernitrat Niederschläge, die nichts anderes als reines Macrocarpin sind, reducirt Fehling'sche Lösung nicht und besteht aus 58,26 C, 5,67 H und 36,07 O. (Bull. Par. [N. S.] **36**. 83—85. 20. Juli. Paris. Soc. Chim.)

E. Doassans, *Ueber Thalictrin.* Extrahirt man nicht gereinigtes Macrocarpin (s. o.) mit Aether, so hinterlässt dieser einen Rückstand, den Vf. Thalictrin genannt hat; dasselbe ist farblos, krystallinisch, in kaltem und warmem Wasser unlöslich, in Aether, Alkohol und Chloroform löslich, und giebt gut characterisirte Salze; es ist das active Princip von Thalictrum macrocarpum, und kommt in seinen Wirkungen dem Aconitin nahe. (Bull. Par. [N. S.] **36**. 85. 20. Juli. Paris. Soc. Chim.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Friedrich Becke, Messungen an *Krystallen von Tellursilber*, welches Gentsch auf Stufen von Botes bei Zalathna in Siebenbürgen aufgefunden hat. Der Habitus der Krystalle erinnert oft an tesserale Formen, doch gaben genaue Beobachtungen Winkel, welche mit dem tesseralen Systeme nicht vereinbar sind. Herr Dr. Becke war genöthigt, ein triklines System anzunehmen, dessen Elemente die folgenden sind: $\alpha = 90^\circ\,48{,}8'$; $\beta = 90^\circ\,12{,}6'$; $\gamma = 90^\circ\,18{,}2'$; $A = 89^\circ\,47{,}7'$; $B = 89^\circ\,11{,}2'$; $C = 90^\circ\,18{,}3'$; $a:b:c = 1{,}0244:1:1{,}0269$. Eine ausführliche Beschreibung der Formen und des ganzen Vorkommens wird demnächst veröffentlicht werden. (Wien. Anz. 1880. 169. [15.*] Juli. Wien.)

G. Tschermak, Ueber die *Isomorphie der rhomboëdrischen Carbonate und des Natronsalpeters.* Im Bereiche der Silicate sind die Kalkverbindungen mit den entsprechenden Magnesiaverbindungen nicht isomorph, dagegen werden unter den Carbonaten der Calcit, Dolomit, Magnesit als Beispiele vollständiger Isomorphie angeführt. Die am Dolomit bisweilen beobachteten tetartoëdrischen Formen deuteten aber schon darauf hin, dass die Isomorphie jener Minerale keine vollkommene sei. Dies veranlasste den Vf. zu einer genaueren Prüfung der rhomboëdrischen Carbonate, welche in der That eine merkliche Ungleichheit ergab.

Der Calcit zeigt bekanntlich immer die vollständige rhomboëdrische Ausbildung und die Schlagfigur sowie die Aetzfigur auf den Spaltflächen sind monosymmetrisch. Durch Pressung von Spaltungsstücken in bestimmter Richtung lassen sich, wie Reusch gezeigt hat, Zwillingslamellen nach — $^1/_2$ R darin hervorrufen, ferner nach dem Baumhauer'schen Verfahren mit einem Messer vollständige Zwillinge nach diesem Gesetze erzeugen. Krystalle von Dolomit, welche eine tetartoëdrische Ausbildung zeigen, liefern auf den Spaltflächen unsymmetrische Aetzfiguren und die rhomboëdrisch ausgebildeten Krystalle geben Figuren derselben Art, jedoch sind auf derselben Spaltfläche oft rechte und linke Figuren nebeneinander zu erkennen. Daraus ist zu schliessen, dass in solchen Formen ein Zusammenkrystallisiren der Theilchen in rechts-tetartoëdrischer und in links-tetartoëdrischer Stellung stattgefunden habe. Spaltungsstücke von Dolomit liefern eine ganz andere Schlagfigur wie der Calcit, sie zeigen weder bei dem Verfahren nach Reusch noch bei jenem nach Baumhauer eine Bildung von Zwillingen, dagegen erzeugen sich unter Umständen feine Zwillingslamellen nach — 2R.

Aehnlich wie der Dolomit verhält sich auch der Eisenspath, jedoch kommen ausser den linken und rechten unsymmetrischen Aetzfiguren auch monosymmetrische vor, daher ein Zusammenkrystallisiren rhomboëdrischer Theilchen mit tetartoëdrischen, letztere in beiden Stellungen, anzunehmen ist. Der Magnesit verhält sich wie der Eisenspath, doch wurden die monosymmetrischen Aetzfiguren häufiger als an jenem gefunden.

Die monosymmetrischen Figuren beider Minerale haben wohl im Umrisse einige Aehnlichkeit mit jenen am Calcit, doch sind sie um 180° verschieden gestellt. Der Manganspath verhält sich wie der Eisenspath. Am Zinkspath wurden bisher keine deutlichen Resultate erhalten.

Merkwürdig ist das vollständig gleiche Verhalten von Calcit $CaCO_3$ und Natriumsalpeter $NaNO_3$. Beide zeigen die gleiche Schlagfigur, beide geben mit Schwefelsäure behandelt, die gleiche Aetzfigur. Der Versuch mit der Presse nach Reusch lässt im Natriumsalpeter Zwillingslamellen nach — $^1/_2$R entstehen und der Baumhauer'sche Versuch liefert nette Zwillinge nach demselben Gesetze. Die gleiche Spaltbarkeit, das gleiche optische Verhalten und das Fortwachsen der Calcitkrystalle in einer Lösung von Natriumsalpeter vollenden die Parallele.

Während sich also eine intime Isomorphie, eine völlige Gleichheit des Krystallbaues und aller Cohäsionsverhältnisse beim Natriumsalpeter und Calcit ergiebt, lässt sich bei dem Vergleiche des letzteren mit den übrigen rhomboëdrischen Carbonaten blos jene Gleichheit des Krystallgefüges erkennen, welche aus der Aehnlichkeit der Form, der gleichen Spaltbarkeit und dem Auftreten von Mischkrystallen folgt. Die Cohäsionsverhältnisse des Calcits sind aber im Uebrigen verschieden von denen der übrigen Carbonate und es macht sich bei letzteren eine Tetartoëdrie geltend, welche der am Dioptas, Phenakit, Ilmenit beobachteten entspricht. (Wien. Anz. 1880. 167—69. [15.*] Juli. Wien.)

Charles Upham Shephard, *Mineralogische Notizen aus Nord-Amerika.* 1. Ein neues Mineral aus der *Scapolitfamilie*; 2. *Cassitorit* von Coosa, Ala.; 3. *Yttrotantalit* von Coosa Ala.; 4. *Paracolumbit* von Tounton, Mass.: 5. Hemiedrische Formen des *Staurolits* von Morganton, Ga.; 6. *Fergusonit* von Mitchell County, N. Carol., identisch mit *Rutherfordit*; 7. Grüner *Pagodit* von Georgia. (Lill. Amer. J. [3.] **20.** 54—57. Ende Juli. [8. Mai New-Haven.)

F. Stolba, Ueber den *Dolomit von Kuchelbad.* Auf der Strasse von Kuchelbad nach Slivenec, einige hundert Schritte vom Badehause entfernt, wurde im vorigen Jahre ein neuer Kalksteinbruch eröffnet, welcher wegen der guten Qualität des Materiales noch jetzt im Betriebe steht. Der gewonnene Kalkstein wird von dem hoch gelegenen Bruche bis in die Nähe der Strasse hinuntergerollt und ist sonach der Untersuchung leicht zugänglich. Schon bei seinem ersten Besuche des Aufladeplatzes war Vf. nicht wenig überrascht, unter dem Kalksteine, welcher bekanntlich der Silurformation angehört, centnergrosse Stücke von Dolomit zu finden, welcher von den Arbeitern ausgeschieden werden muss, da ihn die Abnehmer des Kalksteines (Zuckerfabriken) zurückweisen. Vf. hat seither den Steinbruch zu wiederholten Malen besucht und Folgendes gefunden, wobei er bemerkt, dass der Bruch noch wenig aufgeschlossen ist.

Der Dolomit bildet ein Lager in dem an Klüften reichen Kalksteine und hält selbst zahlreiche Klüfte und Höhlungen, welche mit schön krystallisirtem Braunspathe überzogen sind. Alles deutet deutlich darauf hin, dass derselbe durch eine Metamorphose des angrenzenden Kalksteines entstanden ist, was um so wahrscheinlicher wird, da unterhalb des Bruches in der Nähe jedoch seitwärts der Diabas auftritt.

Der Dolomit ist zumeist dicht oder sehr feinkörnig, und bildet zumeist an den Klüften Uebergänge zu lockeren körnigen und erdigen Aggregaten. Analog dem anliegenden Kalksteine schliesst er häufig Anthracit ein, aber selten in solchen Stückchen wie jener, wo sie oft Kopfgrösse erlangen. Nach eigener Beobachtung und der Aussage der Arbeiter scheint er jedoch keine Versteinerungen zu enthalten, welche im anliegenden Kalksteine reichlich vorhanden sind (zumeist Orthoceras). Geschlagen oder gerieben riecht er deutlich

nach Steinöl, stärker als der Kalkstein, so zwar, dass er hiernach von den Arbeitern als der stinkende Stein bezeichnet wird.

Als bei einem Wolkenbruche viele Blöcke von Kalkstein und Dolomit in die Schlucht und von hier in den Canal geschwemmt und hier zermalmt wurden, konnte man nach dem Ablaufen des Wassers nach dem höchst intensiven Geruche sicher erkennen, wo sich zertrümmerter Dolomit befand. Mancher Dolomit ist von feinen Kalksteinadern durchsetzt, mitunter, aber selten, schliesst er kleine Höhlungen ein, wo sich schön entwickelte Kalkspathkrystalle befinden, welche bunte schöne Anlauffarben zeigen. Die Farbe der dichten Varietät ist zumeist die weissgraue, jene der lockeren oder fast erdigen die bräunliche. Vf. fand die Dichte der dichten Varietät 2,8500, die der körnig lockeren 2,8495, nachdem selbe zu feinem Pulver zerrieben worden waren.

Die chemische Analyse derselben Abarten ergab folgendes Resultat, wo A die dichte, B die körnig lockere Varietät bezeichnet.

Es enthält	A	B	
Kohleusaures Magnesium	36,60 p. c.	38,22 p. c.	in Salzsäure löslich.
Kohlensaures Calcium	61,84	58,00	
Eisenoxyd	0,68	0,36	
Thonerde			
Kieselerde	0,42	2,53	in Salzsäure unlöslich.
Eisenoxyd	0,56	0,06	
Thonerde		1,38	
Magnesia		0,14	
Summa	100,10	100,69	

Organische Stoffe, Alkalien und Phosphorsäure, Schwefelsäure waren nur in sehr kleinen Mengen oder Spuren vorhanden. Das reichliche Vorkommen dieses Dolomits würde manche technische Anwendungen zulassen, wo hervorzuheben wäre, dass er, soweit jetzt bekannt, unter den Dolomiten der Silurformation Prag am nächsten liegt. (Sitzgsber. d. k. böhm. Ges. d. Wiss. [9*.] April. Sep.-Abdr.)

S. Gulischambaroff, Die *Verbreitung und Vertheilung der Naphta* auf der Apscheronschen Halbinsel. (Z. rusk. chim. obsč. **12**. 196—204. April 1880.)

Th. Beilstein und **A. Kurbatoff**, *Untersuchung der Baku-Naphta.* In der Fraction 115°—120° wurde *Hexahydroisoxylol*, C_8H_{16}, gefunden. (Z. rusk. chim. obsč. **12**. 185. 3. April 1880.)

F. Stolba, *Chemische Analyse des Wassers des Radbuzaflusses.* Die folgende Analyse bezieht sich auf eine im Monate October 1879 vor dem Einflusse des Flusses in die Stadt Pilsen geschöpfte, der Mitte des Flusses entnommene Probe von Wasser und soll als Beitrag zur Kenntniss des Flusswassers Böhmens dienen. Das Wasser war schwach getrübt und wurde im geklärten Zustande der Analyse unterzogen. Das Wasser ergab im Liter folgende Bestandtheile in Milligrammen.

Kali	5,76 mg.	Schwefelsäure	6,57 mg.
Natron	7,70 „	Kieselerde	11,35 „
Kalk	17,41 „	Phosphorsäure	0,10 „
Magnesia	6,58 „	Salpetersäure	0,70 „
Eisenoxyd	0,88 „	Organische Stoffe	7,41 „
Thonerde	Spur	Chlor	5,58 „
Kohlensäure (einfach gebunden)	21,72 „	Summa	91,96 mg.
		hiervon ab Sauerstoff wegen des Chlors	1,26 „
			90,70 mg.

was mit dem Verdampfungsrückstande sehr nahe übereinstimmt. (Sitzgsber. d. k. böhm. Ges. d. Wiss. [9*.] April. Sep.-Abdr.)

F. Stolba, Analyse des *Quellwassers des Prager Belvedere.* Die Analyse bezieht sich auf die unmittelbar bei der Elisabethbrücke gelegene gefasste Quelle, welche den silurischen Schieferschichten des Belvedere entspringt. Nachdem dieser Schiefer unter günstigen Verhältnissen sehr reichliche Ausblühungen von Bittersalz liefert, so konnte auf einen reichlichen Gehalt des Wassers an Magnesiaverbindungen geschlossen werden, was auch dem Resultate der Analyse entsprach. Auch dürfte es nicht ohne Interesse sein, die erhaltenen Zahlen mit jenen einer älteren, ebenfalls von dem Vf. angestellten Analyse vergleichen zu können.

Die Analyse A bezieht sich auf eine am 27. März 1880, B auf eine den 26. April 1868 geschöpfte Probe.

Ein Liter Wasser ergab in Milligrammen folgende Bestandtheile:

	A Milligramme	B Milligramme
Kali	13,50	—
Natron	81,20	—
Kalk	288,0	261,8
Magnesia	318,0	255,6
Schwefelsäure	587,0	446,0
Salpetersäure	123,4	—
Chlor	103,0	63,9
Kohlensäure (einfach gebundene)	203	—
Kieselsäure	7,4	—
Organisehe Stoffe	45,60	—
Verdampfrückstand	1747	1640

Eisenoxyd und Phosphorsäure waren nur in Spuren vorhanden.
Hiernach enthält das Wasser nach anderer Zusammenstellung:

Kohlensaures Magnesium	387,55 mg.
Schwefelsaures Magnesium	400,35 „
Schwefelsaures Calcium	544,11 „
Salpetersaures Calcium	187,40 „
Chlornatrium	153,23 „
Chlorkalium	21,37 „
Kieselerde	7,40 „
Organische Stoffe	45,60 „
Summa	1747,00 mg.

Es möge nicht unerwähnt bleiben, dass unter den bisher untersuchten Proben des Quell- und Brunnenwassers von Prag und seiner nächsten Umgegend dieses Quellwasser den höchsten Gehalt an Magnesiumverbindungen ergeben hat, und dass es vor Zeiten zu Heilzwecken verwendet worden sein soll. (Sitzgsber. d. k. böhm. Ges. d. Wiss. [9*.] April. Sep.-Abdr.)

Zur Lehre vom Pepton,

von

Franz Hofmeister.

(Fortsetzung.)

Die Abscheidung des mucitähnlichen Körpers in angegebener Weise ist dringend nothwendig in jenen Fällen, in denen der Gehalt des Harnes daran so bedeutend ist, dass Essigsäurezusatz in ihm eine rasch auftretende Trübung hervorbringt. Wie schon Reissner (Arch. f. patholog. Anatomie 24. 191) fand und ich bestätigen kann, gehört ein solches Verhalten bei pathologischen Harnen zu den häufigeren Vorkommnissen. Bei Untersuchung anscheinend normaler Harne ist die Bleifällung nicht unumgänglich nothwendig; ich habe wenigstens bei Untersuchung der Harne Gesunder niemals eine Biuretreaction nach Zerlegen des Gerbsäure- oder Phosphorwolframsäureniederschlages erhalten können, auch wenn ich von der Bleifällung Umgang nahm. Doch möchte ich diese ohnehin unbedeutende Abkürzung des Verfahrens nicht empfehlen, und zwar nicht blos aus Gründen der Vorsicht, sondern auch darum, weil die Bleifällung eine merkliche Entfärbung des Harns zur Folge hat, die späterhin der Erzielung einer deutlichen Biuretfärbung zu Statten kommt. Noch sei erwähnt, dass normale Harne, welche die von Haas (Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1876. Nr. 9) zuerst bemerkte Fähigkeit besassen, die Ebene des polarisirten Lichtes nach links abzulenken, dieses Vermögen durch die Bleifällung nicht einbüssten; die nahe liegende

Vermuthung, dass der mucinähnliche Körper die beobachtete physiologische Linksdrehung bedinge, hat sonach wenig Wahrscheinlichkeit für sich.

7. *Abscheidung von Eiweiss.* — Eiweisshaltige Harne müssen, bevor man zum Nachweise von Pepton schreitet, von jeder Spur Eiweiss befreit werden. Da dies häufig durch Kochen und Ansäuern nicht erreicht wird, so empfiehlt es sich, die der Fällung entgangenen Eiweissreste durch Kochen mit Bleioxyd zu entfernen. Bei dem Reichthume des Harnes an Sulfaten und Phosphaten wird die Lösung dabei leicht zu stark alkalisch, was die völlige Abscheidung des Eiweisses beeinträchtigt. Man begegnet diesem Uebelstande dadurch, dass man den Harn vorher mit Bleizucker nahezu vollständig ausfällt und erst dem Filtrate Bleioxyd zusetzt und kocht. Jedenfalls muss die mit Gerbsäure oder Phosphorwolframsäure zu fällende Lösung mit Essigsäure und Ferrocyankalium versetzt klar bleiben.

Rascher als durch Kochen mit Bleioxyd, welches meist eine nachträgliche Entfernung gelösten Bleies mit Schwefelwasserstoff nothwendig macht, erreicht man die Entfernung des Eiweisses durch Kochen mit Eisenchlorid bei Anwesenheit von essigsaurem Natron. Ich verfahre dabei wie folgt: Ein halber Liter des zu untersuchenden Eiweissharnes wird in eine Schale gebracht, mit ungefähr 10 ccm einer concentrirten Lösung von Natriumacetat versetzt und hierauf so lange eine concentrirte Lösung von Eisenchlorid zugetröpfelt, bis die Flüssigkeit bleibend rothe Färbung angenommen hat. Man stumpft nun die stark saure Flüssigkeit mit Alkali bis zur neutralen oder ganz schwach sauren * Reaction ab, kocht auf, und bringt nach dem Erkalten auf's Filter. Ist Eisen- und Alkalizusatz richtig getroffen, so ist das Filtrat, wie man sich durch Prüfung mit Essigsäure und Ferrocyankalium überzeugen kann, frei von Eisen und von Eiweiss.

In 22 zur Prüfung dieses Verfahrens angestellten Versuchen, bei denen theils nativer Eiweissharn, theils normaler, mit Blut und Blutserum versetzter Harn zur Untersuchung kam, habe ich mich von seiner Brauchbarkeit überzeugt. Ich fällte die Filtrate mit Phosphorwolframsäure und suchte in den Niederschlägen nach Pepton oder Eiweiss. Das Ergebniss war ein negatives, und zwar auch in jenen, übrigens ganz vereinzelten Fällen, wo sich im Filtrate auf Zusatz von Essigsäure und Ferrocyankalium eine Spur Eisen durch allmälige Grünfärbung der nicht getrübten Flüssigkeit anzeigte. Dass bei dem in Rede stehenden Verfahren ein Verlust an Pepton nicht stattfindet, wird in einer späteren Mittheilung näher begründet werden. In dieser Beziehung scheint es vor dem Kochen mit Bleioxyd den Vorzug zu verdienen, bei welchem Verfahren mir die resultirenden enteiweissten Lösungen öfter merklich schwächere Peptonreactionen darboten, als deren ursprünglichem Peptongehalte entsprochen hätte.

8. *Vorkommen von Peptonen im Harne.* — Mit Hülfe des beschriebenen Gerbsäureverfahrens hat Dr. Maixner im hiesigen Laboratorium eine lange Reihe pathologischer Harne auf Pepton geprüft. Von den Ergebnissen dieser Untersuchung, so weit dieselbe bereits zur Veröffentlichung gelangte (Maixner, Prager Vierteljahrsschr. **143.** 78), sei mir gestattet, einiges in Kürze mitzutheilen.

Maixner fand, dass Pepton im Harne auftritt: Sehr häufig bei Krankheitsprocessen, bei denen Eiterbildung und Eiteransammlung eine Rolle spielt,

---

* Auch Schmidt-Mühlheim weist darauf hin, dass eine vollständige Abscheidung des Eiweisses beim Kochen mit essigsaurem Eisenoxyd nur erreicht wird, wenn die Flüssigkeit vor dem Kochen ganz schwach sauer reagirt. (Arch. für Physiol. von Du Bois-Reymond 1880. 33.)

nämlich bei eitrigen Pleura- und Peritonialexsudaten, Abscessen verschiedenen Sitzes, bei frischer Gonitis, bei Meningitis cerebrospinalis epidemica, Pyelonephritis, Bronchoblennorhoe und einzelnen Fällen von Phthise, in denen ausgedehnte Cavernenbildung und Stockung des Secretes vorlag. — Ferner constant im Lösungsstadium der croupösen Pneumonie; — endlich in zwei Fällen von Phosphorvergiftung, was die diesfallsigen Angaben von Schultzen und Riess bestätigt; in je einem Falle von Ileotyphus, von serös-fibrinösem Pleuraexsudate und von Magencarcinom.

In dem eiweisshaltigen Harne verschiedener Formen von Nephritis fand Maixner im Gegensatze zu Senator und Petri kein Pepton.

Das bei Eiterungsprocessen im Harne auftretende Pepton stammt, wie Maixner des Breiteren ausführt, wahrscheinlich aus dem Eiterheerde selbst. Schon Eichwald (Würzburger med. Ztschr. 1864. 335) hat im Eiter Pepton angetroffen, spätere Untersuchungen von mir (Hofmeister, Ztschr. physiol. Chem. **2.** 295) und Maixner (a. a. O.) haben die Regelmässigkeit dieses Befundes dargethan*. Aehnlicher Weise kann das im Lösungsstadium der Pneumonie beobachtete Erscheinen von Pepton im Harne auf das Auftreten von Pepton in dem in die Lungen gesetzten Exsudate zurückgeführt werden, wie uns denn auch die Untersuchung infiltrirter Partien von pneumonischen Lungen einen beträchtlichen Peptongehalt ergab (a. a. O. 113. Vergl. auch Sotnitschewsky, Ztschr. physiol. Chem. **4.** 221).

Das Erscheinen des unter pathologischen Verhältnissen im Organismus auftretenden Peptons im Harne setzt voraus, dass es, in's Blut gelangt, nicht die gewöhnliche Verwendung findet, sondern unverändert durch die Niere zur Ausscheidung kommt, eine Erscheinung, zu deren Erklärung die von Plósz und Gyergyai (Arch. für d. ges. Physiol. v. Pflüger **10.** 552) beobachtete Thatsache herbeigezogen werden kann, dass direct in's Blut gebrachtes Pepton, wenn es nicht das Pfortadergebiet passirt, die Blutbahn in den Nieren verlassen und im Harne zu Tage treten kann**.

9. *Natur des im Harne auftretenden Peptons.* — Im Anschlusse an Maixner's Untersuchungen legte ich mir die Frage vor, ob der im Harne aufgefundene, auf Grund der Biuretreaction für Pepton angesprochene Körper Eiweisspepton ist, oder vielleicht eines der Leimpeptone, oder gar eine blos in gewissen Reactionen dem Pepton ähnliche Substanz. Darüber konnte Reindarstellung und Untersuchung der gereinigten Substanz Aufschluss bringen.

Bei dem Umstande, dass der fragliche Körper im Harne stets nur in geringen Mengen auftritt, war es mit grossen Schwierigkeiten verbunden, genügende Mengen halbwegs reiner Substanz zu erhalten, und musste ich mich bei der schliesslichen Identificirung auf qualitative, dennoch aber wie ich glaube, völlig beweiskräftige Versuche beschränken. Zur Darstellung benutzte ich die bei der oben beschriebenen Gerbsäuremethode resultirenden peptonhaltigen Flüssigkeiten, und zwar stammten dieselben von zwei verschiedenen Fällen von Empyem und von einem Falle von Phosphorvergiftung. Die Lösungen wurden mit Schwefelsäure von Baryt befreit, mit Phosphorwolframsäure gefällt, die erhaltenen Niederschläge nach dem Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure durch Kochen mit kohlensaurem Baryt zerlegt. Das Filtrat wurde von Baryt befreit und so zur Prüfung verwendet. Es zeigte

* Neuerdings wieder habe ich in vier Fällen Eiter verschiedener Herkunft untersucht und in allen reichlichen Peptongehalt angetroffen.

** Inwiefern diese neuerdings von Schmidt-Mühlheim bestrittene Angabe richtig ist werde ich in einer späteren Mittheilung erörtern.

die bekannten Reactionen einer Lösung von Eiweisspepton; namentlich sprach das sehr deutliche Auftreten der Millon'schen Reaction gegen die Annahme, man hätte es mit Leimpeptonen zu thun. Ein Theil der Lösung wurde eingedampft, bei 100° getrocknet und nun einige Stunden einer Temperatur von 160° ausgesetzt. Dabei wurde die Substanz, ohne eine äusserliche Veränderung darzubieten, zum Theil in Wasser unlöslich, und der löslich gebliebene Antheil war jetzt durch Essigsäure und Ferrocyankalium fällbar. Die Substanz war daher zu Eiweiss regenerirbar, somit Eiweisspepton; Leimpepton zeigt bei gleichem Verfahren kein ähnliches Verhalten.

Wenn nun die früher ausgesprochene Vermuthung richtig ist, dass das Pepton des Harns aus dem Eiter stammt, so muss auch das Pepton des Eiters ein echtes, zu Eiweiss regenerirbares Eiweisspepton sein. Eine spätere Mittheilung wird hierüber näheren Aufschluss bringen.

II. Ueber das Pepton des Eiters.

Die Thatsache, dass der Eiter, der zum wesentlichen Theile aus zelligen Elementen besteht, die die Attribute regen Zellenlebens in ausgesprochener Weise an sich tragen, einen nicht unbedeutenden Gehalt an Peptonen also jener Modification der Eiweisskörper aufweist, die bei der Ernährung der höchsten wie der niedersten Organismen eine hervorragende Rolle spielt, erschien mir wichtig genug, sie zum Gegenstande einer näheren Untersuchung zu machen. Nachstehend theile ich eine Anzahl meiner einschlägigen Versuche und der dabei zu Tage getretenen Resultate mit.

1. *Das Pepton des Eiters ist ein echtes Eiweisspepton.* — Vor allem schien es mir wichtig, klar zu stellen, inwieweit der bisher auf qualitative Reactionen hin als Pepton angesprochene Körper diese Bezeichnung verdient. Zu diesem Zwecke habe ich anderthalb Liter ganz frischen, durch Thoracocentese erhaltenen Eiters auf Pepton verarbeitet. Das Eiweiss entfernte ich durch Coagulation und nachträgliches Kochen mit Bleioxyd, und aus dem entbleiten, mit Salzsäure stark angesäuerten Filtrate fällte ich das Pepton mit Phosphorwolframsäure.

Der erhaltene Niederschlag wurde durch Decantation mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen, bis er an die Waschflüssigkeit kein Chlor mehr abgab, dann durch Kochen mit kohlensaurem Baryt zerlegt. Die resultirende Peptonlösung enthielt noch Baryt und wurde davon durch Zusatz der eben nöthigen Menge Schwefelsäure befreit.

Aus dem eingeengten Filtrate fällte Alkohol einen syrupösen, schwach gelblich gefärbten Körper, dessen chemisches Verhalten mit jenem echter Eiweisspeptone identisch war. Seine Lösung in Wasser war nicht fällbar durch Ferrocyankalium und Essigsäure, gab aber reichliche Niederschläge mit Quecksilbernitrat, Quecksilberchlorid, Platinchlorid, Goldchlorid, ferner mit Brom, Jodjodkalium, Gerbsäure, Pikrinsäure, Jodquecksilberkalium, Jodwismuthkalium, Phosphorwolframsäure; mit Eisenchlorid versetzt, nahm sie eine rothe, mit schwefelsaurem Kupfer eine blaugrüne, mit Kupfersulfat und Natronlauge eine prächtig rothviolette Färbung an.

Die Xanthoproteïn- und Millon'sche Reaction gelangen in deutlichster Weise; beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure und etwas Zucker auf 60° trat braunviolette Färbung auf. Erhitzen der getrockneten Substanz auf 160° führte sie zum Theil in einen durch Essigsäure und Ferrocyankalium fällbaren Körper über.

Die angeführten Reactionen sprechen durchwegs dafür, dass der vorlie-

gende Körper wirklich Eiweisspepton ist. Einen weiteren Beleg hierfür lieferte die Analyse der durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigten, zuletzt bei 125° getrockneten Substanz. Dieselbe enthielt noch eine geringe Menge Asche (vorwiegend schwefelsaurer Kalk) und, wie Kochen mit einer alkalischen Bleilösung zeigte, eine Spur Schwefel. Aus der Analyse berechnet sich für die aschefreie Substanz: 52,54 C, 6,77 H und 15,92 N.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass das Pepton des Eiters den eigentlichen Eiweisskörpern noch sehr nahe steht. Unter den Eiweisspeptonen, von denen Analysen vorliegen, nähert sich ihm das Caseïnpepton in seiner Zusammensetzung am meisten.

Henninger (De la nature et du rôle physiologique des peptones, Paris, F. Savy 1878. 42. — Henninger's Caseïnpepton war bei 110° getrocknet: den Stickstoff bestimmte H. nach Dumas) erhielt von demselben folgende Zahlen (nach Abzug von 1,15 p. c. Asche): 52,13 C, 6,98 H und 16,14 N. Vom Fibrinpepton unterscheidet sich das Pepton des Eiters durch ein Minus im Stickstoff-, ein Plus im Kohlenstoffgehalte.

Da es zur Zeit an Analysen von Peptonen anderer im Säugethierleibe vorkommender Eiweisskörper fehlt, so lässt sich nicht entscheiden, ob es nicht mit dem Pepton eines bestimmten Eiweisskörpers identisch ist. So viel steht jedoch fest, dass es aus Eiweiss nur durch einen wenig eingreifenden Process entstanden sein kann, und dass es in dieser Beziehung mit den Magenpeptonen in einer Reihe steht.

2. *Bestimmung des Peptons im Eiter.* — Wie früher erwähnt, hat Maixner gefunden, dass im Harne von Kranken, die an Eiteransammlungen leiden, in der Mehrzahl der Fälle das Auftreten von Pepton zu beobachten ist; ich habe weiter gezeigt, dass es sich dabei um Eiweisspepton handelt. Der nahe liegende Schluss, dass in diesen Fällen das im Harne gefundene Pepton aus dem Eiter stammt, erhält eine Stütze in der eben mitgetheilten Beobachtung, wonach auch das im Eiter auftretende Pepton ein Eiweisspepton ist. Zur weiteren Begründung dieser Auffassung schien es wünschenswerth festzustellen, ob die im Eiter auftretenden Peptonmengen in der That bedeutend genug sind, um ein Uebertreten in den Harn wahrscheinlich erscheinen zu lassen. Ich habe daher in einer Anzahl von Fällen den Peptongehalt des Eiters genauer zu bestimmen gesucht *.

Das Verfahren, dessen ich mich zu diesen quantitativen Versuchen bediente, beruht auf dem Vermögen der Peptonlösungen, die Ebene des polarisirten Lichtes nach links zu drehen; natürlich setzt die Anwendung desselben die Abwesenheit anderer optisch wirksamer Substanzen voraus, weshalb der Abscheidung der Eiweissstoffe vor Ausführung der polarimetrischen Bestimmung ein besonderes Augenmerk zugewendet wurde.

Der Gang der Bestimmung war folgender: Eine abgemessene Menge Eiter wurde mit dem zehnten Theile seines Volumens einer concentrirten Lösung von essigsaurem Natron versetzt und so viel Eisenchlorid hinzugefügt, dass die Flüssigkeit eine blutrothe Färbung annahm. Hierzu setzte ich einige Tropfen (auf je 10 ccm Eiter ungefähr einen Tropfen) einer concentrirten Bleizuckerlösung **, und stumpfte sodann mit Natronlauge bis zur

* Für die Ueberlassung geeigneten Materiales bin ich Hrn. Prof. Gussenbauer, Vorstand der II. chirurgischen Klinik, und Hrn. Dr. v. Jaksch jun., Assistenten der ersten medic. Klinik, zu besonderem Danke verpflichtet.

** Dieser Zusatz, an sich nicht unentbehrlich, begünstigt das Erhalten klarer, gut polarisirbarer Flüssigkeiten.

ganz schwach sauren Reaction ab. Die erhaltene Flüssigkeit von dünnbreiiger Consistenz wurde zum Kochen erhitzt, zehn Minuten in lebhaftem Sieden erhalten, nach dem Erkalten ohne Verlust in ein Massgefäss gebracht und darin das Volum von Flüssigkeit sammt Niederschlag bestimmt. Nun wurde filtrirt, vom Filtrate ein abgemessener Theil auf dem Wasserbade auf einen geringen Rückstand eingeengt, dann sorgfältig mit wenig Wasser in einen Masscylinder gespült und das Volum der Flüssigkeit abgelesen. Die resultirende, wenn nöthig nochmals filtrirte Lösung wurde zur polarimetrischen Bestimmung verwendet.

Unter Berücksichtigung der im Verlaufe der Eiweissabscheidung eingetretenen Volumänderungen liess sich die gefundene Linksdrehung mit Leichtigkeit auf das ursprüngliche Volumen des Eiters berechnen. Zur Erleichterung des Verständnisses und im Interesse der Vergleichbarkeit der Resultate habe ich die erhaltenen Zahlen auf Gewichtsprocente umgerechnet, wobei ich der Berechnung die spec. Drehung des Fibrinpeptons, die sich nach meinen bisherigen Bestimmungen* auf $\alpha_D = -63{,}5^\circ$ stellt, zu Grunde legte.

Dass die Ausfällung der Eiweisskörper nach dem erörterten Verfahren keinen merklichen Verlust an Pepton zur Folge hat, habe ich mich durch eigene Versuche überzeugt.

Zur polarimetrischen Bestimmung bediente ich mich eines vorzüglichen Wild'schen Apparates von Hofmann in Paris. Die Feststellung des Nullpunktes geschah bei jeder Bestimmung durch 5—7 Einzelablesungen, ebenso die Feststellung der durch die Peptonlösung bewirkten Ablenkung. Die einzelnen Ablesungen wichen untereinander im Maximum um 2' ab. Nur ganz ausnahmsweise, bei dunkler gefärbten Lösungen betrug die Differenz 3'.

Hin und wieder habe ich mich zur Peptonbestimmung statt des erörterten Vorgehens eines colorimetrischen Verfahrens bedient, ähnlich jenem, das Schmidt-Mühlheim (Archiv für Physiol. von Du Bois-Reymond, 1880. 33) in Anwendung gezogen hat. Dasselbe beruht auf der Fähigkeit der Peptonlösungen, mit Kupfersulfat und Natronlauge violette Flüssigkeiten zu bilden, deren Färbekraft, passenden Kupferzusatz vorausgesetzt, proportional dem Peptongehalte steigt. Durch Kupfer- und Natronzusatz zu Peptonlösungen von genau bekanntem Gehalte** stellte ich mir eine Art Farbenscala her, mit der die auf Pepton untersuchten Flüssigkeiten nach Zusatz von Kupfervitriol und Natronlauge bis zu einer bestimmten rothvioletten Nuance in gleich dicken Schichten verglichen wurden. Doch ist zu bemerken, dass die Scala beim Stehen ihren Farbenton allmälig ändert und daher nur wenige Tage benutzt werden kann.

Da ich in den mitzutheilenden Versuchen blos zwei Mal die colorimetrische Methode in Anwendung gezogen habe, und noch später Gelegenheit finden dürfte, auf ihre Vorzüge und Schattenseiten näher einzugehen, so sei hier vorläufig nur so viel bemerkt, dass sie sich für die Bestimmung des Peptons in grosser Verdünnung und in farblosen Flüssigkeiten vortrefflich eignet, dass sie jedoch durch irgend gelbliche Färbung der zu untersuchenden Lösungen an Schärfe erheblich einbüsst und dann an Verlässlichkeit dem polarimetrischen Verfahren bei weitem nachsteht.

Nachfolgend theile ich einige nach dem beschriebenen Verfahren ausgeführte Peptonbestimmungen mit:

* Ueber dieselben soll später im Zusammenhange berichtet werden.

** Das verwendete Pepton war gereinigtes, durch Pepsinverdauung erhaltenes Fibrinpepton.

1. Kalter Abscess infolge von Periostitis des Sitzknorrens, bei der Entleerung in zwei Portionen aufgefangen:

A. Obere Schichte; ziemlich dicker, zellenreicher, etwas bluthaltiger Eiter. Zur Controle des Verfahrens wird das Pepton in zwei verschiedenen Versuchen bestimmt.

a) 50 ccm des Eiters werden in beschriebener Weise ausgefällt; Flüssigkeit sammt Niederschlag betragen 203 ccm. Vom Filtrat werden 160 ccm abgemessen, eingeengt und zuletzt auf ein Volumen von 47 ccm gebracht. Beobachtete Linksdrehung im 100 mm langen Rohr — 17,2′; auf das ursprüngliche Eitervolum berechnet — 20,5′, entsprechend einem Gehalte 0,538 g Fibrinpepton in 100 ccm Eiter.

b) 50 ccm nach dem Ausfällen aufgefällt auf 275 ccm, vom Filtrat 220 ccm eingeengt auf 51 ccm. Beobachtete Linksdrehung — 15,7′, berechnet auf das ursprüngliche Volum = — 20,0′ entsprechend 0,525 g Pepton in 100 ccm Eiter.

B. Untere Schichte desselben Eiterherdes; etwas dickflüssiger als die obere. 43 ccm wurden ausgefällt, auf 225 ccm aufgefüllt, vom Filtrate 175 ccm auf ein Volum von 42 ccm gebracht. Beobachtete Linksdrehung im 100 mm langen Rohre 34,7′, auf ursprüngliches Volumen reducirt = 43,6′, entsprechend einem Gehalte von 1,14 g Pepton in 100 ccm Eiter.

2. Rechtsseitiger parametritischer Abscess von 8 monatlicher Dauer. 100 ccm des rahmähnlichen dickflüssigen, mit Blut nicht verunreinigten Eiters werden ausgefällt, auf's Filter gebracht und der zurückgebliebene Niederschlag mit Wasser wiederholt ausgekocht. Filtrat und Waschwasser werden eingedampft, vereinigt und schliesslich auf ein Volum von 60 ccm gebracht. Linksdrehung in 100 mm langen Rohre 55,5′, auf ursprüngliches Volum berechnet = 33,3′, entsprechend einem Gehalte von 0,874 g Pepton in 100 ccm Eiter.

3. Parametritischer Abscess. Eiter von derselben Beschaffenheit wie im vorigen Falle, nur etwas bluthaltig. 100 ccm desselben werden ausgefällt, der Niederschlag wiederholt ausgekocht, Filtrat sammt Waschwasser auf ein Volumen von 60 ccm gebracht. Beobachtete Linksdrehung im 100 mm langen Rohre 1°21,0′ auf ursprüngliches Volumen berechnet —48,6′, entsprechend einem Gehalte von 1,275 g Pepton in 100 ccm.

4. Kalter Abscess bedingt durch Periostitis der crista ilei. Eiter weniger dickflüssig als in den vorigen Fällen, etwas Blut enthaltend. 100 ccm davon werden ausgefällt, auf 510 ccm aufgefüllt; vom Filtrate 397 ccm auf ein Volumen von 93 ccm gebracht. Beobachtete Drehung im 100 mm langen Rohre —11,8′, berechnet auf ursprüngliche Concentration - 14,0′, entsprechend einem Gehalte von 0,367 g Pepton in 100 ccm.

5. Eiter aus zwei infolge einer Periphlebitis entstandenen Abscessen des Unterschenkels, mässig bluthaltig. 50 ccm davon ausgefällt, auf 220 ccm aufgefüllt; vom Filtrate 157 ccm auf ein Volumen von 58 ccm gebracht. Beobachtete Linksdrehung im 200 mm langen Rohre —28,1′, berechnet auf ursprüngliche Concentration —22,9′, entsprechend einem Gehalte von 0,601 g Pepton in 100 ccm.

(Schluss folgt.)

Inhalt: Alexejeff, W., Einw. von Chlorwasserstoff auf Campher 630. — Becke, Fr., Messungen an Krystallen von Tellursilber 631. — Beilstein, Th., u. A. Kurbatoff, Untersuchung der Baku-Naphta 633. — Bemmelen, J. M. v., Chem. Zusammensetz. einiger Oxydhydrate 626. — Bötsch, K., Zur Kenntniss der Saligeninderivate 630; Verh. einiger Harze über Zinkstaub 631. — Cobenzl, A., Einw. von nascirendem Wasserstoff auf Ellagsäure 629. — Ditte, A., Fluorverbb. des Urans 625. — Doissans, E., Thalictrin 631. — Eder, J. M., u. E. Valenta, Zur Kenntniss der Eisenoxalate 625. — Gabriel, S., u. K. Dambergis, Nitroderivate der Diphenylmono- u. Disulfosäure 629. — Gulischambaroff, S., Verbreitung und Vertheilung des Naphta auf der Apscheronschen Halbinsel 633. — Golubeff, P., Dinitrodesoxybenzoïne 629. — Hanriot, M. u. E. Doassans, Macrocarpin, eine Substanz aus Thalictrum macrocarpum 631. — Hemilian, V., Bereitung des Diphenylmethans u. des Diphenylentolylmethans 629; Darst. u. Eigensch. von Diphenylnaphtylmethan 629. — Herzig, J., Phenolorthosulfosäure u. ihr Verh. gegen schmelzendes Kali 627. — Hodgkinson, W. R., Einw. von Natrium auf einige Aethersalze der Phenylessigsäure 628. — Hofmeister, Fr., Zur Lehre vom Pepton 634. — Kachler, J., u. F. V. Spitzer, Ein neuer Kohlenwasserstoff der Camphergruppe 629; Notiz über Campherkohlensäure 630. — Levy S., u. G. Schultz, Gechlorte Chinone 628. — Ludwig, E., u. J. Mauthner, Einw. von Ammoniak in Wasser auf einige chinonartige Verbb. 627. — Perkin, W. H., Oxydationsproducte des p-Toluidins 629. — Perkin, W. H., u. W. R. Hodgkinson, Einw. von Natrium auf Essigsäure-Phenoläther 628. — Potilitzin, A., Einw. von Wasserstoff auf die Haloidsalze des Silbers 626. — Prescott, A. B., Zinkoxyd in alkalischer Lösung 625. — Renard, Ad., Elektrolyse des Benzols 626. — Rosenfeld, M., Nichtexistenz des Kalium-Kupferoxydes und zwei neue basische Kupferchromate 626. — Schiff, R., Bromnitro- Nitro- u. Amidocampher 630; Stellung des Broms im Bromcampher 630; Einw. von Chlorzink auf Bromcampher 630. — Shephard, Ch. U., Mineralogische Notizen aus Nord-Amerika 632. — Skraup, H., Chinasäure 628. — Sommaruga, E. v., Einwirkung des Ammoniaks auf Isatin 629. — Stenhouse, J. u. Ch. E. Groves, Betaorcinol und einige seiner Derivate 628. — Stolba, F., Dolomit von Kuchelbad 633; Chem. Analyse des Wassers des Radbuzaflusses 633; Quellwasser des Prager Bélvedere 633. — Tschermak, G., Isomorphie der rhomboëdrischen Carbonate und des Natronsalpeters 631. — Varenne, L., Untersuchungen über die Pasivität des Eisens 625. — Wiesner, H., Pyroguajacin 631. — Wischnegradsky, A., Reduction v. Chinolin zu Aethylpyridin 630. — Wroblevsky, E., Nitroxylol 626. — Zagumenni, A., Darst. von Tetraphenyläthan 629. — Ziegler, A., u. K. Kelbe, Synthese des m-Isopropyltoluols mittels der Chloraluminiumreaction 627. — Zöller, Ph., Xanthogensäure, ein Fällungsmittel der Eiweisskörper 631. —

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

№ 41. **Chemisches Central-Blatt.** 13. October 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Thomas Carnelley, Ueber die *Bedingungen, welche zur Erhaltung des flüssigen Zustandes der Materie nothwendig sind.* Zahlreiche Versuche, welche der Vf. in der letzten Zeit über die Siedepunkte verschiedener Substanzen bei niedrigem Drucke ausgeführt hat, haben ihn zu folgenden Schlüssen geführt:

1. Damit ein Gas in flüssigen Zustand übergehe, ist es nöthig, dass die Temperatur unter einem bestimmten Punkte liegt (welchen Andrews die *kritische Temperatur* der Substanz genannt hat), sonst vermag kein Druck das Gas zu verflüssigen.

2. Damit ein fester Körper flüssig werde, muss der Druck über einem gewissen Punkte liegen, welchen Vf. vorschlägt, den *kritischen Druck* der Substanz zu nennen; sonst vermag keine Temperatur die Substanz zu schmelzen.

Wenn der zweite Satz richtig ist, so folgt, dass, so bald der nothwendige Temperaturgrad erreicht ist, die Schmelzung der Substanz nur von dem darauf liegenden Drucke abhängt, so dass, wenn man durch irgend ein Mittel den Druck unter dem kritischen Punkte erhält, durch weiteres Erwärmen der Körper nicht flüssig werden kann, da in einem solchen Falle die feste Substanz direct in den Gaszustand übergeht, oder mit anderen Worten: sublimirt, ohne vorher zu schmelzen.

Auf Grund dieser Schlussfolgerung war es vorauszusehen, dass es möglich sein muss, festes Eis bei Temperaturen über 0° zu erhalten. Nach einigen vergeblichen Versuchen gelang es dem Vf., Eis bei einer so hohen Temperatur zu erhalten, dass es nicht möglich war, dasselbe zu berühren, ohne sich zu verbrennen, ja in einem Falle wurde sogar eine kleine Quantität Wasser in einem Glasgefässe zum Gefrieren gebracht, welches so heiss war, dass man es mit der Hand nicht berühren konnte. Er hat Eis eine lange Zeit hindurch bei Temperaturen erhalten, welche über dem Siedepunkte des Wassers lagen, und in diesem Falle sublimirte es, ohne vorher zu schmelzen. Diese Resultate wurden dadurch erreicht, dass man den Druck unter 4,6 mm, d. h. unter diejenige Spannung erniedrigte, welche der Wasserdampf bei 0° zeigt. Von anderen Substanzen, welche man zu dem gleichen Versuche benutzte, war das Quecksilberchlorid am bemerkenswerthesten, da hier der Druck blos auf 420 mm erniedrigt zu werden brauchte. Damit der Versuch mit Wasser gelinge, sind einige Vorsichtsmaassregeln nöthig, über welche der Vf. später berichten will. (Chem. N. **42**. 130. 10. Sept. Sheffield.)

A. d'Arsonval, *Untersuchung über die galvanischen Säulen.* Die chemische Einwirkung in den Säulen mit 2 Flüssigkeiten hört nicht völlig auf, wenn der Strom geöffnet ist. Dieses rührt davon her, dass die beiden Flüssigkeiten sich durch die porösen Scheidewände hindurch mengen, sei es durch Endosmose, sei es wie bei Anwendung von Thonzellen durch einfache Diffusion. Der Vf. hat diesen Uebelstand zu beseitigen gesucht und giebt in dem Folgenden zwei Mittel an, die zum Ziele führen.

Erstes Mittel: Dieses gründet sich auf die absorbirenden Eigenschaften der Thierkohle und lässt sich bei allen denjenigen Säulen anwenden, bei welchen der depolarisirende Körper ein Metallsalz ist. Wenn man eine Lösung eines Metallsalzes (Kupfer, Quecksilber, Blei etc.) durch Thierkohle filtrirt, so wird das Salz durch letztere zurückgehalten und reines Wasser läuft hindurch. In gewissen Fällen wird das Metallsalz sogar zersetzt,

z. B. bei Anwendung von metallischen Acetaten, wo man im Filtrate freie Essigsäure erhält. Von dieser Beobachtung ausgehend, construirte Vf. ein Element mit Kupfersulfat, in welchem die Kupferlösung nicht zum Zink diffundiren konnte. Er brachte auf den Boden des Gefässes eine Kupferplatte, darüber gepulverten Kupfervitriol, bedeckte diesen mit einer Schicht gut ausgewaschener Thierkohle, füllte dann das Gefäss mit Wasser und setzte das Element in bekannter Weise zusammen. Das Zink befindet sich oberhalb der Thierkohle und die Diffusion von Kupfervitriol ist vollständig verhütet. Der einzige Uebelstand ist eine beträchtliche Vermehrung des inneren Widerstandes durch die Kohle. Poröse Gefässe aus Thierkohle herzustellen, hat bis jetzt noch zu keinem befriedigenden Resultate geführt.

Zweites Mittel: Dasselbe ist viel allgemeinerer Art und besteht darin, dass man als depolarisirenden Körper eine Flüssigkeit nimmt, die bei ihrem Zusammentreffen mit der anderen Flüssigkeit auf dem Diaphragma einen völlig undurchdringlichen Niederschlag bildet. Dieser wird innerhalb der Poren der Scheidewand erzeugt; er muss ein guter Leiter für die Elektricität und überdies electrolysirbar sein. Die Combinationen, welche diesen Bedingungen entsprechen, sind ausserordentlich zahlreich. Vf. hat deren mindestens 20 versucht, doch theilt er im Folgenden nur die wichtigsten davon mit.

1. *Niederschlag, erzeugt durch die Mischung zweier Salze. — Element mit Silbernitrat.* Dieses Element ist folgendermassen construirt: Im äusseren Gefässe befindet sich Zink und Zinkchlorid, im porösen Gefässe Silbernitrat und Silber. Die beiden Flüssigkeiten können sich nicht mengen, ohne einen Niederschlag von Chlorsilber zu geben, welcher die poröse Scheidewand bekleidet und dieselbe undurchdringlich macht. Dieser Niederschlag leitet die Elektricität sehr gut und ist überdies electrolysirbar. Eine solche Säule hat sehr wenig inneren Widerstand und ihre electromorische Kraft ist gleich 1,5 Volt, während das gewöhnliche Chlorsilberelement nur 0,9 Volt besitzt. Allein der hohe Preis des Silbersalzes verhindert leider seine Anwendung zu gewöhnlichen Zwecken. — Eine praktischere Combination ist Zink in Zinksulfat und Blei in Bleinitrat, aber die electromotorische Kraft beträgt nur 0,6—0,75 Volt.

2. *Niederschläge, erzeugt durch die Mischung einer Base mit Metallsalzen.* — In diesem Falle wird das Zink durch eine Base (Kali, Natron, Ammoniak) angegriffen. Vf. versuchte folgende Combinationen:

1. Zink in Natronlauge und Kupfer in Kupfervitriol; electromotorische Kraft bis 1,5 Volt.

2. Zink in Natronlauge und Eisen in Eisenchlorid; electromotorische Kraft bis 2,4 Volt.

Diese Ketten mit einem Alkali besitzen einen ausserordentlichen Widerstand, weil das durch Berührung mit Luft sich bildende Kaliumcarbonat seine Kohlensäure in Berührung mit Kupfersulfat abgiebt und die dabei sich entwickelnden Bläschen in den Poren des Diaphragma hängen bleiben, wodurch die Leitungsfähigkeit sehr vermindert wird. Vf. hat übrigens die Kalilauge besser leitend gemacht, indem er ihr einen Zusatz von Kochsalz oder schwefelsaurem Natron gab. Die Combination Natron-Kupfersulfat ist neuerlich von Reynier ebenfalls empfohlen worden, welcher die vom Vf. bereits im Jahre 1878 in Verbindung mit Gaiffe ausgeführten Versuche nicht kannte. Vf. hat übrigens im Jahre 1879 ein Patent auf Construction von galvanischen Ketten mit 2 sich gegenseitig fällenden Flüssigkeiten erworben. Von dem Gebrauche des Natrons hat er abgesehen, weil dasselbe zu theuer ist und Kohlensäure anzieht. Reynier hat gute Resultate erhalten, indem er das poröse Gefäss aus Pergament machte. Endlich hat Verf. versucht, statt des Natrons ein Gemenge von Kalk und Natriumcarbonat anzuwenden, welches vielleicht in der Reynier'schen Säule gute Resultate geben kann. (C. r. **91**. 284—85. [2*.] Aug.)

F. Wöhler, *Volta'sches Element aus Aluminium.* Das Aluminium hat, gleich dem Eisen, die merkwürdige Eigenschaft, durch Berührung mit conc. Salpetersäure in einen Zustand versetzt zu werden, in dem es die Fähigkeit erlangt, im Contact mit gewöhnlichem Aluminium einen galvanischen Strom zu erregen. Man kann daher nach dem Vf. mit Aluminium allein mit nur wenigen Elementen eine galvanische Batterie von einer Stromstärke construiren, dass die Magnetnadel stark abgelenkt, Wasser zersetzt und ein dünner Platindraht zum Glühen gebracht wird. Am einfachsten lässt sich diese Eigenschaft mittelst eines einzelnen Elementes von folgender Einrichtung zeigen: In einem Glase steht ein fast ebenso grosses, zu einer Rolle gebogenes Aluminiumblech, das in sehr verdünnte Salzsäure oder verdünnte Natronlauge, womit das Glas gefüllt ist, taucht. In letzterer steht eine Thonzelle, gefüllt mit conc. Salpetersäure, in welche eine zweite engere Aluminiumrolle taucht. Auf jede Rolle ist ein Stück Aluminiumblech genietet, das durch den Deckel (aus sogen. Hartgummi) gesteckt ist. An jedes ist ein kurzer dicker Kupferdraht genietet mit einem Spalte, durch den ein feiner Platindraht gesteckt ist. Sowie die Aluminiumrollen in die Säuren tauchen, wird der Platindraht anhaltend weissglühend. Das Aluminium in der Salzsäure oder der Natronlauge wird natürlicher Weise allmälig aufgelöst. Bei der

Construction einer Batterie aus mehreren Elementen könnte man es vielleicht durch Zink ersetzen. (Nachr. d. Gött. Ges. d. W. 1880. 441.)

4. Organische Chemie.

E. Demole, Untersuchung über die *Einwirkung von freiem Sauerstoffe auf bromirte Moleküle, in denen die Kohlenstoffatome durch mehrere Verwandtschaftseinheiten gebunden sind.* Die Erscheinungen, welche eintreten, wenn bei niedriger Temperatur freier Sauerstoff auf nicht gesättigte Körper einwirkt, sind höchst interessant. Einerseits kann man die Gesammtheit der Reactionen übersehen, welche zwischen den beiden Körpern verlaufen, was bei der Oxydation durch nascirenden Sauerstoff nicht immer der Fall zu sein scheint. Andererseits ist es möglich, durch dieses Mittel die Zustandsänderungen zu studiren, welche an den Verbindungen mit doppelter Bindung eintreten, sobald diese zerreisst. Oder mit anderen Worten: Es erscheint möglich, zu erfahren, worin diejenige Kraft besteht, die man Atomicität nennt.

Vf. hat früher einen Versuch beschrieben, welcher zeigt, dass Dibromäthylen, $C_2H_2Br_2$, in Bromacetylbromid und ein Polymeres des ursprünglichen Körpers durch einfache Berührung mit Luft oder besser noch mit reinem trockenen Sauerstoffe, übergeht. Ferner hat er gezeigt, dass die Verbindung $CH_2 - CBr_2$ in der That diese dissymetrische Constitution besitzt. Er hatte zuerst vorausgesetzt, dass der letztere Körper, welcher sehr unbeständig ist, leicht HBr verlieren würde, um eine noch weniger beständige Verbindung, C_2HBr, zu bilden, welche dann 1 Atom Sauerstoff aufnehmen und überdies noch 1 Mol. Brom addiren würde:

$$C_2HBr + O + HBr = C_2H_2Br_2O.$$

Ein sehr einfacher Versuch hat aber gezeigt, dass dem nicht so ist. Als man das trockne, nach der Methode von Reboul dargestellte Gas C_2HBr und ein Gemenge von trocknem Sauerstoff und trocknen HBr zusammenbrachte, so traten von Zeit zu Zeit kleine Detonationen ein in dem Maasse, wie sich C_2HBr entzündete; aber man beobachtete unter diesen Producten der Reaction keine Spur von Bromacetylbromid oder der entsprechenden Säure, ebenso wenig ein Polymeres von $C_2H_2Br_2$. Man muss also diese Ansicht fallen lassen. Die neue Interpretation. welche der Vf. vorschlägt, gründet sich auf eine noch wenig bekannte Thatsache, nämlich auf Substitution von Sauerstoff für Brom, bewirkt durch freien Sauerstoff in nicht gesättigten Molekülen. Man muss zunächst die gesättigten bromirten oder chlorirten Verbindungen von denen unterscheiden, die es nicht sind. Es ist eine sicher festgestellte Thatsache, dass, wenn nascirender Sauerstoff auf einen bromirten Körper einwirkt, jener oft die Stelle des Brom einnimmt. Mit freiem Sauerstoffe nun verhält es sich allerdings bei verschiedenen Temperaturen absolut ebenso. Es ist ferner notorisch, dass eine concentrirte Lösung von HBr, der Luft bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt, allmälig Brom verliert und gelb wird. Dieses ist für eine Menge von chlorirten oder bromirten Verbindungen ebenfalls der Fall, wenn man dieselben eine gewisse Zeit lang der Luft aussetzt: sie trüben sich, ziehen Wasser an und werden sauer. Wenn sich kein Brom entwickelt, so rührt dies daher, dass letzteres Wasserstoff substituirt und an Stelle von Brom Bromwasserstoff auftritt. Bei höherer Temperatur wiederholt sich das Factum; es ist z. B. wohl bekannt, dass Phosphorsuperchlorid 2 Atome Chlor gegen 1 Atom Sauerstoff austauscht und in Oxychlorid übergeht.

Wenn man hiernach begreift, wie in gesättigten Molekülen Brom durch Sauerstoff ausgetauscht werden kann, so fragt es sich, ob in nicht gesättigten Molekülen ein ähnlicher Vorgang stattfinden kann, oder ob es nicht vielleicht einfacher ist, anzunehmen, dass diese letzteren direct 1 Atom Sauerstoff fixiren, um sich damit zu sättigen. Dies würde in der That sehr einfach sein, allein dem ist nicht so. Man weiss, dass der Körper PCl_3 leicht Sauerstoff absorbirt, um sich in $POCl_3$ zu verwandeln. Vf. hat versucht nachzuweisen, dass bei dieser Reaction 1 Mol. Halogen sich entwickelte, nur mit der Abweichung, dass er PBr_3 statt PCl_3 nahm. Er leitete einen Strom trocknen Sauerstoffgases $1^1/_2$ Stdn. lang durch Phosphortribromid bei 174—176°. Nach Ablauf einer gewissen Zeit trat eine lebhafte Explosion ein, auf welche noch mehrere schwächere folgten, und bei jeder beobachtete man eine starke Entwickelung von Brom. Zu gleicher Zeit bekleidete sich der obere Theil des Ballons mit ziemlich grossen gelben Krystallen. Die letzteren wurden isolirt und destillirt; hierbei zersetzten sie sich und gaben reichliche Bromdämpfe ab, wobei eine Flüssigkeit entstand, welche nichts anderes als PBr_3 war. Diese beiden Körper verbanden sich in dem Ballon von Neuem; dies ist eine charakteristische Eigenschaft des PBr_5, welches übrigens auch durch alle seine charakteristischen Eigenschaften erkannt wurde. Zu gleicher Zeit beobachtete man in dem Ballon das Auftreten von $POBr_3$. Hiernach bestand also die erste Reaction des Sauerstoffes nicht darin, sich auf PBr_3 zu fixiren, sondern Br_2 zu deplaciren, um POBr (?) zu geben. Das Brom verbindet sich mit PBr_3 zu PBr_5 und mit POBr zu $POBr_3$.

Ein anderes Beispiel aus der Aethylenreihe, wo die Deplacirung des Broms durch Sauerstoff noch beachtenswerther ist, besteht in der Einwirkung von Luft bei gewöhnlicher Temperatur auf Tribromäthylen, C_2HBr_3. Lennox, welcher diesen Körper untersucht hat, theilt mit, dass er an der Luft in eine polymere Substanz übergeht. In Wirklichkeit aber ist dieses sogen. polymere Product der Aethylreihe angehörig und nichts anderes als C_2HBr_5. Es ist übrigens mit Dibromessigsäure und Wasser gemengt. Die Analyse ergab genau die Formel C_2HBr_5. In alkalischer Lösung durch KOH zersetzt, verwandelt es sich in C_2Br_4, welches bei 50° schmilzt. Wird endlich letzteres mit nascirendem Wasserstoffe behandelt, so geht es in Aethylen über. Nun begreift man nicht, wie man, von dem Körper C_2HBr_3 ausgehend, zu dem Körper C_2HBr_5 gelangen kann, wenn sich nicht vorher Br_2 entwickelt, welches die Verbindung C_2HBr_3 sättigt.

Folgendes ist übrigens der Fundamentalversuch, auf welchen sich die Erklärung des Vf's. stützt. Er liess einen Strom sehr trockner Luft langsam bei gewöhnlicher Temperatur durch reines Dibromäthylen streichen. Nachdem sie letzteres passirt hatte, wurde sie durch einen ziemlich langen Rückflusskühler geleitet, dann durch zwei zur Hälfte mit Wasser gefüllte Ballons und eine Chlorcalciumröhre in eine mit einer Kältemischung umgebene U-Röhre und endlich in Brom. Die Temperatur des Ballons, in welchem sich $C_2H_2Br_2$ befand, stieg nicht über 40°. Während der ganzen Operation, welche etwa zehn Stunden dauerte, beobachtete man keine Spur von Dibromäthylen in dem Kühlrohre; übrigens, wenn man annimmt, dass Spuren dieses Körpers, der bei 90° siedet, entweichen könnten, so würden sie wahrscheinlich in der ersten oder in der letzten Waschflasche, jedenfalls aber in dem Chlorcalcium- oder in dem abgekühlten U-Rohre zurückgehalten werden. Dennoch findet man, sobald der Versuch einmal begonnen hat, das Brom des letzten Ballons zum grösseren Theile entfärbt, und wenn man das bromirte Product mit Kalilauge und Wasser wäscht und dann über Chlorcalcium trocknet, so erhält man einen Körper, welcher bei 190—210° unter theilweiser Zersetzung siedet. Die Analyse ergab dafür die Formel $C_2H_2Br_4$. Ueber 210° geht noch eine sehr kleine Menge einer Verbindung über, welche ein Polymeres von $C_2H_2Br_2$ zu sein scheint. Der Körper $C_2H_2Br_4$ wurde behutsam mit alkoholischer Kalilauge behandelt. Es trat dieselbe lebhafte Reaction ein, und nachdem man mit Wasser gewaschen und getrocknet hatte, erhielt man Tribromäthylen, bei 160—163° siedend. Letzterer, durch freien Sauerstoff in der Wärme oxydirt, ging in Dibromacetylbromid über, welches mit warmem Wasser Dibromessigsäure gab. Der Körper, welcher sich in der Bromflasche gebildet hatte, war offenbar $C_2H_2Br_4$, entstanden nach der Gleichung

$$C_2H_2Br_2 + Br_2 = C_2H_2Br_4 \quad \text{oder} \quad C_2H_2 + Br_4 = C_2H_2Br_4.$$

In der Chlorcalciumröhre wurde ein wenig Brom und in dem abgekühlten Ballon eine Spur des festen Polymeren von $C_2H_2Br_2$ gefunden. In dem Ballon endlich, wo die Oxydation stattgefunden hatte, fand man eine reichliche Menge desselben festen Polymeren, gemischt mit anderen Polymeren von derselben Formel und bei 220—230° siedend. Durch Behandlung mit Kalilauge und Wasser erhielt man es in reinem Zustande. In dem Ballon, in welchem die Reaction bewirkt worden war, befand sich eine gewisse Menge von Bromacetylbromid und Bromessigsäure, sowie eine ziemlich reiche Menge von Bromwasserstoffsäure. Die Gegenwart dieser beiden Säuren ist interessant, denn sie zeigt, dass trockner Sauerstoff, indem er auf $C_2H_2Br_2$ einwirkt, nicht nur die Substitution von Br_2 durch O, sondern auch von H_2 durch O bewirkt. Die Menge des entstandenen HBr wurde übrigens, nachdem man das Bromacetylbromid zerstört hatte, bestimmt. Ebenso bestimmte man die Gesammtmenge der in der Lösung enthaltenen Säuren, und es ergab sich, dass HBr in merklich grösserer Menge entstanden war, als der Zerstörung von $C_2H_2Br_2O$ durch H_2O entspricht, was beweisen würde, dass das Brom im nascirenden Zustande sich nicht nur mit $C_2H_2Br_2$ und C_2H_2O verbindet, sondern auch Wasserstoff substituirt.

Schliesslich spricht sich Vf. über den Verlauf der Reaction folgendermassen aus:

Ein electronegatives Element, wie Sauerstoff, Chlor oder Brom wirkt in einer besonderen Weise auf Kohlenstoffverbindungen mit doppelter Bindung ein. Er scheint eine dieser Bindungen zu lösen und weniger gesättigte Verbindungen zu geben; allein während das Chlor und Brom als einwerthige Körper sich sogleich mit beiden frei gewordenen Valenzen verbinden, thut dies der Sauerstoff nicht, indem der Körper, welcher auf diese Weise entstehen würde, wahrscheinlich unbeständig wäre. Es erscheint dem Vf. möglich, dass infolge eines Zustandes, der uns noch sehr ungenügend bekannt ist, das gelockerte Molekül, begabt mit einer grossen Flüchtigkeit, entweicht, und indem es alle Apparate passirt, zuletzt in dem Brom sich sättigt, um $C_2H_2Br_4$ zu geben. Zu gleicher Zeit polymerisirt sich ein Theil des gelockerten Moleküles, um $nC_2H_2Br_2$ zu geben. Endlich, und namentlich bei hoher Temperatur tauschen sich 2 Bromatome gegen 1 Sauerstoffatom aus.

$$-CH_2-CBr_2- + O = -CH_2-C{=}O- + Br_2.$$

Das Brom wird dann von den beiden Enden der Kette aufgenommen und giebt:

$$-CH_2-C{=}O- + Br_2 = CH_2Br-CBr{=}O.$$

Die Bildung eines sehr flüchtigen Körpers, welcher nur eine Bindung zwischen den beiden

Kohlenstoffatomen besitzt und durch Einwirkung des Sauerstoffes auf einen Körper von derselben Zusammensetzung, aber mit einer doppelten Bindung entsteht, ist eine reine Hypothese, welche durch entscheidendere Versuche, als die obigen sind, gestützt werden muss. (Bull. Par. **34.** 201—7. 5. Sept. [2. Aug.] Paris. Soc. Chim.)

A. Sabanejeff, Ueber die *Siedepunkte der Haloidderivate des Aethans und Aethylens*. Vf. gelangt bezüglich derselben zu folgenden Schlüssen: Die Differenzen in der Siedetemperatur correspondirender Haloidderivate des Aethans und Aethylens sind einander gleich und ändern sich nur mit der Natur des Haloides, ohne von der Anzahl der Haloidatome im Molekül irgend abhängig zu sein. Bei den Chlorverbindungen beträgt diese Differenz annähernd 30°, bei Bromverbindungen 23° und bei Jodverbindungen 16°:

	Siedep.	Differ.		Siedep.	Differ.
C_2H_5Cl C_2H_3Cl	12° 17-18	29—30°	C_2H_5Br C_2H_3Br	39° 15—16	23—24°
$ClH_2C - CH_2Cl$ $ClHC = CHCl$	85 55	30	$BrH_2C - CH_2Br$ $BrHC = CHBr$	130 106-109	21—24
$H_3C - CHCl_2$ $H_2C = CCl_2$	58 32-33	25—26	$H_3C - CHBr_2$ $H_2C = CBr_2$	110-112 88	22—24
$ClH_2C - CHCl_2$ $ClHC = CCl_2$	115 87	28	$BrH_2C - CHBr_2$ $BrH_2 = CBr_2$	186 162-163	23—24
$Cl_2HC - CHCl_2$ $Cl_2C = CCl_2$	147 117	30	C_2H_5J C_2H_3J	72 56	16

Zwischen gemischten Haloidderivaten hat jene Differenz statt, die dem Haloide mit höchstem Atomgewichte entspricht, die übrigen Haloide äussern dabei keinen Einfluss:

CH_3 | $CHBrCl$	—85°	23°	CH_2Br | $CHBrCl$	—163°	21—22°.
CH_2 ‖ $CBrCl$	—62°		$CHBr$ ‖ $CBrCl$	—141—142°	

(Z. rusk. chim. obsč. **12.** 48—56. Febr. 1880. [28. Dec. 1879.] Moskau.)

N. Tavildaroff, Ueber die *Chlorirung von Aethylidenchlorid bei Gegenwart von Chloraluminium*. Verf. erhielt dabei als einziges Product Trichloräthan von 114°. Aus Aethylbromür wurde mittels Br und Al_2Br_6 (erst beim Anwärmen) Aethylenbromid von 130° erhalten. Das Haloid greift somit in beiden Fällen die noch haloidfreie Methylgruppe an. (Z. rusk. chim. obsč. **12.** 20. Febr. 1880. [29. Dec. 1879.] Petersburg.)

F. P. Venable, Ueber einige *Derivate des Heptans von Pinus Sabiniana.* Heptylbromid, Heptyljodid, Heptylacetessigäther, Methyloctylketon, Heptylmalonsäureäther, Heptylmalonsäure, Heptylessigsäure. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1649—52. 20. Sept. [8. Aug.] Bonn.)

Aug. Fernbach, Ueber die *Einwirkung von Natron auf Glycerin.* Belohoubeck hat neulich ein Verfahren zur *Darstellung von Propylglykol* angegeben, welches darin besteht, 1 Mol. Glycerin mit 1 Mol. Natron zu destilliren; das Glykol wird dann durch Fractioniren des wässerigen Theiles erhalten. Diese Darstellungsweise wurde zu wiederholten Malen von dem Vf. in Ausführung gebracht und die Ausbeute ergab, übereinstimmend mit Belohoubeck's Angaben, 8—10 p. c. Bei dieser Reaction findet eine theilweise Zersetzung des Glycerins statt, von welchem nur ein Theil unter Verlust von Sauerstoff in Glykol übergeht. Der Vf. hat die gleichzeitig auftretenden Nebenproducte untersucht und gefunden, dass dieselben theils aus in Wasser löslichen Substanzen, theils aus Oelen bestehen. Die wässerige Flüssigkeit gab nach fünfmaligem Fractioniren 3 Hauptproducte, welche bei 64 bis 68°, 76—80° und 96—98° siedeten. Das Hauptproduct 64—68°, welches sowohl durch seinen Geruch, als auch durch den Siedepunkt an *Methylalkohol* erinnert, wurde in ein weisses festes Oxalat umgewandelt, welches in seinen Eigenschaften mit dem Oxalsäure-Methyläther übereinstimmte. Die Fraction 76—80° konnte ein Gemenge von gewöhnlichem *Iopropylalkohol* sein. Sie wurde in ein Jodid umgewandelt, welches über Chlorcalcium getrocknet und destillirt, bei 69—74° siedete; hieraus ergiebt sich, dass es zum grösseren Theile aus Aethyljodid bestand, dessen Siedegrad bei 71° liegt. Die Fraction 96—98° giebt ein bei 98—104° siedendes Jodid von der Formel C_3H_7J; sie besteht aus normalem *Propylalkohol*.

Der ölige Theil fängt bei 60° an zu sieden. Es wurden nur die unter 100° siedenden Producte untersucht. Dieselben besitzen den den Olefinen eigenthümlichen Geruch, sowie die Fähigkeit, sich mit Brom zu verbinden. Wegen der geringen Menge, über die man verfügte, konnte eine Trennung der einzelnen Bestandtheile nicht ausgeführt werden; aber der bei 60—75° übergehende Theil konnte in der Kälte vollständig mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure verbunden werden. Diese Reaction lieferte *Hexylenchlorhydrat*, bei 115° siedend. Bekanntlich besitzen nur die Hexylene mit Seitenkette die Eigenschaft, sich mit Salzsäure zu verbinden. (Bull. Par. **34.** 146—47. 5. Aug. Paris. Soc. Chim.)

F. Urech, *Reactionserscheinungen und zeitliche Verhältnisse bei Bromirung von Essigsäureanhydrid.* Acetylbromür, Essigsäureäthyl-, Bernsteinsäureäthyl- und Isobuttersäure-Isobutyl-Ester und Bernsteinsäure. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1687—96. 20. Septbr. [15. Aug.] Stuttgart.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

J. Ploechl, Ueber ein *Doppelsalz von ameisensaurem essigs. Blei.* Ein solches wird erhalten, wenn man 3 Thle. essigsaures Blei und 1 Thl. ameisens. Blei in möglichst wenig heissem Wasser löst, worauf beim Erkalten ein Salz von der Formel

$$\begin{matrix} C_2H_3O_2 \\ C_2H_3O_2 \end{matrix}> Pb{=}Pb < \begin{matrix} C_2H_3O_2 \\ CHO_2 \end{matrix} + 2H_2O,$$

vuskrystallisirt. Hierbei erwähnt Verf. noch ein anderes Salz, welches durch Behandlung aon Bleizucker mit absolutem Alkohol entsteht; dasselbe ist ein basisches Bleisalz von der Zusammensetzung:

$$\begin{matrix} C_2H_3O_2 \\ C_2H_3O_2 \end{matrix}> Pb{=}Pb < \begin{matrix} C_2H_3O_2 \\ OH \end{matrix}.$$

(Ber. Chem. Ges. **13.** 1645—47. 20. Sept. [10. Aug.] München.)

G. A. Barbaglia und **P. Gucci,** Ueber die *trockene Destillation des isobuttersauren Calciums.* Hierbei entstehen 3 Körper, welche der empirischen Formel nach homolog erscheinen: C_4H_8O, $C_6H_{12}O$ und $C_7H_{14}O$, es aber in Wirklichkeit nicht sind, weil der erste Körper *Isobutylaldehyd* ist, der zweite mit dem *Methylpseudoketon* von Buttlerow übereinstimmt und der dritte *Diisopropylketon* ist. Ausserdem bilden sich noch Wasser, Isobuttersäure und ein Körper, der durch die empirische Formel $C_7H_{12}O$ ausgedrückt wird. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1572—73. 20. Sept. [26. Juli.] Pisa.)

A. Scerbakoff, *Einwirkung von Zinkpropyl auf Butyrylchlorür.* Lässt man auf normales Chlorbutyryl normales Zinkpropyl bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100° einwirken, so erhält man eine Masse, die beim Zersetzen mit Wasser vornehmlich *Dipropylcarbinol* liefert. (Z. rusk. chim. obsč. **12.** 22—23. Febr. 1880. [29. Dec. 1879.] Petersburg.)

Carl Hell, Ueber das *Vorkommen einer höheren Fettsäure in dem Buchenholztheerparaffin.* Der Vf. hat daraus eine Säure analysirt, deren genaue Untersuchung (in Gemeinschaft mit **O. Hermanns**) die Formel $C_{24}H_{48}O_2$ ergab. Er nennt sie *Lignocerinsäure* und beschreibt verschiedene Salze derselben, einen Methyl- und einen Aethyläther. Diese Säure füllt eine zwischen der Behensäure und der Cerotinsäure vorhandene Lücke in der Reihe der höheren Fettsäuren aus. Sie scheint aber sehr ähnlich, möglicher Weise identisch zu sein mit einer bei der trockenen Destillation der Braunkohlen erhaltenen und als *Geocerinsäure* mit der Formel $C_{36}H_{52}O_2$ bezeichneten Verbindung. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1709—21. 20. Sept. [17. Aug.] Stuttgart.)

Eduard Boecking, Ueber *zwei neue Synthesen der Aethylmethyloxyessigs.* — 1. Aus *Aethylmethylketon.* Durch Addition von Blausäure und Zersetzen des Additionsproductes durch Kochen mit wässeriger Salzsäure:

$$CH_3.CH_2{-}CO{-}CH_3 + HCN = \begin{matrix} CH_3CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}>COH{-}CN.$$

$$\begin{matrix} CH_3CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}>COH.CN + 2H_2O + HCl = NH_4Cl + \begin{matrix} CH_3CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}>COH.COOH.$$

Farblose prachtvolle, sternförmig gruppirte Nadeln von intensiv saurem Geschmacke und stark saurer Reaction; in Wasser, Weingeist und Aether sehr leicht löslich, Schmelzpunkt 66°, identisch mit der Aethomethoxalsäure von Frankland und Duppa. Durch Jodwasserstoff wird sie zu Aethylmethylessigsäure reducirt, aber sehr schwierig.

2. Aus *Aethylmethylessigsäure.* Diese wurde nach Saur aus Aethylmethylacetessigester gewonnen, dann durch Brom in α-Bromäthylmethylessigsäure umgewandelt nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3.CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}>CH.COOH + Br_2 = HBr + \begin{matrix} CH_3CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}>CBr.COOH,$$

aus welcher man den Aethylester darstellte und diesen dann durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium in die Oxysäure überführt. (Lieb. Ann. **204**. 14—26. 31. Juli. [30. Mai.] Würzburg.)

E. Klimenko, *Beiträge zur Geschichte der Milchsäuren.* (Z. rusk. chim. obsč. **12**. 17 bis 30 und 96—105. März 1880. [5. Nov. 1879.])

Amé Pictet, Ueber die *Darstellung der Isodibrombernsteinsäure, ihr Anhydrid und ihre Aether.* — Auf Veranlassung von Anschütz wurde Maleïnsäureanhydrid in trockenem Chloroform gelöst und mit der berechneten Menge Brom in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt. Aus dem Producte konnte das Isodibrombernsteinsäureanhydrid, $C_2H_2Br_2 . C_2O_3$, isolirt werden. Dasselbe spaltet sich, schon wenig über 100° erhitzt, in Bromwasserstoff und Brommaleïnsäureanhydrid, aus dem mit Wasser die bei 127—128° schmelzende Monobrommaleïnsäure entsteht. Mit Wasser zusammengebracht, geht das Anhydrid unter starker Erhitzung in Isodibrombernsteinsäure über, welches keine Spur der gewöhnlichen Dibrombernsteinsäure enthält. Die Methyl- und Aethyläther wurden leicht durch Einwirkung von Salzsäure auf eine Lösung der Säure in der gleichen Gewichtsmenge der entsprechenden Alkohole erhalten. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1669—71. 20. Sept. [12. Aug.] Bonn.)

Hermann Möller, Ueber die *Cyanamidverbindungen der Bernsteinsäure.* — Aus den Untersuchungen von Mertens (**78**. 277) über die Cyanamidverbindungen einiger einbasischen Säuren ergiebt sich, dass die Säurecyamide grosse Aehnlichkeit mit dem Cyanamid haben. Es war nun wünschenswerth, auch das Verhalten der Cyanamidverbindungen zweibasischer Säuren kennen zu lernen, und Vf. unterzog deshalb auf Veranlassung von Drechsel die letzteren einer Untersuchung. Er wählte die *Bernsteinsäure* dazu, weil das Anhydrid derselben wie das Chlorid und der Aethyläther, die weiterhin verwendet werden sollten, leicht und in grosser Menge darzustellen waren. Die Resultate, welche er bei dieser Untersuchung erhielt, fasst er in folgenden Sätzen zusammen.

1. Die Bernsteinsäure bildet mit dem Cyanamid drei Verbindungen, welche denen mit dem Ammoniak entsprechen, nämlich Succincyaminsäure, Succincyanimid und Succincyamid.
2. Bernsteinsäureanhydrid giebt mit Kaliumcyamid in alkoholischer und wässriger Lösung succincyaminsaures Kali.
3. Die Succincyaminsäure ist wie die Succinaminsäure leicht zersetzlich. Sie ist eine starke zweibasische Säure und bildet zwei Reihen von Salzen, von denen die Salze des Kaliums, Bariums, Calciums, Silbers und das saure Silbersalz beschrieben sind.
4. Durch Einwirkung von Bernsteinsäurechlorid auf Cyanamid in absolut alkohol- und wasserfreiem Aether entsteht Succincyanimid neben salzsaurem Cyanamid.
5. Succincyanimid zersetzt sich analog dem Succinimid mit Wasser in Succincyaminsäure, mit Alkohol in Aethersuccincyaminsäure.
6. Natriumcyamid und bernsteinsaures Aethyloxyd in Alkohol geben Succincyamidnatrium.
7. Natriumcyamid und Bernsteinsäurechlorid geben Chlornatrium und Succincyamidnatrium.
8. Succincyanimid und Cyanamid geben beim Zusammenschmelzen Succincyamid.
9. Das Succincyamid verhält sich mehr dem Cyanamid als dem Succinamid ähnlich und ist eine Säure.

Vf. behält sich vor, diese Untersuchungen auch auf die Oxalsäure und die Tartronsäure auszudehnen, zumal die Cyamidverbindung der letzteren, weil sie der Harnsäure isomer ist, besonderes Interesse erweckt. (J. pr. Chem. [N. F.] **22**. 193—222.)

A. Ossipoff, *Reduction der Dibrombernsteinsäure.* Vf. versuchte die Reduction der Haloidderivate der Bernsteinsäure in sauerer Lösung mittels Wasserstoff. Er erhielt dabei aus der Dibrombernsteinsäure die Fumarsäure und gedenkt seine Untersuchung zunächst auch auf die Dibrommaleïnsäure auszudehnen. (Z. rusk. chim. obsč. **12**. 21. Febr. 1880. [29. Decbr. 1879]. St. Ptbg.)

R. Anschütz und **Wilhelm Petri,** Ueber *Itaconsäureanhydrid.* Dasselbe wurde durch Behandlung von Itaconsäure mit Acetylchlorid bei gelinder Wärme erhalten. Die Vff. geben die Eigenschaften dieser Verbindung, der die Formel $C_5H_4O_3$ der Analyse zufolge zukommt, an. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1539—40. 20. Sept. [24. Juli.] Bonn.)

Aug. Kekulé, *Synthese der Citronensäure.* Die Notiz von Grimaux und Adam (S. 484) veranlasst den Vf. mitzutheilen, dass es ihm ebenfalls gelungen sei, zu einer Synthese der Citronensäure zu gelangen, welche Aehnlichkeit mit der von Andreoni (S. 597) beschriebenen hat. Der Gedankengang, welcher ihn leitete, war folgender: Die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome in organischen Säuren, resp. deren Aethern, sind, allen Erfahrungen nach, um so leichter durch Natrium vertretbar, je mehr Carboxyl- oder Carbonylgruppen sich in ihrer Nähe befinden. Es liegt also eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür vor, dass an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome von Oxysäuren durch Natrium ersetzbar werden, wenn vorher an die Stelle von Wasserstoff der alkoholischen Hydroxylgruppen ein Säureradikal, etwa Acetyl, gebracht wird. Zeigen die Natriumderivate der Aether solcher acetylirter Oxysäuren dann das Verhalten des Natriumacetessigäthers, resp. des Natriummalonsäureäthers, so muss sich aus Glykolsäure Aepfelsäure, aus Aepfelsäure Citronensäure dar-

stellen lassen, etc.; und man muss durch geeignete Variation der Materialien zahlreiche, den Fruchtsäuren ähnliche organische Säuren künstlich darstellen können. Zur experimentellen Prüfung dieser Gedanken wurde zunächst der Diäthyläther der Acetyläpfelsäure dargestellt, in ätherischer Lösung mit Natrium behandelt und auf das Product Bromessigsäureäther einwirken lassen. Der neben Bromnatrium gebildete Aether wurde bis jetzt nicht rein abgeschieden, sondern das Product direct mit alkoholischem Kali verseift, aus den gebildeten, in Alkohol unlöslichen Salzen ein Bleisalz dargestellt und dieses durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Auch die so erzeugte Säure ist bis jetzt nicht rein erhalten worden, aber sie zeigt die Kalksalzreactionen der Citronensäure, so dass Vf. es für wahrscheinlich halten muss, dass Citronensäure gebildet worden ist. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1686—87. 20. Sept. [15. Aug.])

R. Anschütz, Ueber den *Zersetzungsprocess der Citronensäure bei der Destillation*. Hierbei entsteht nicht Itaconsäure, sondern Itaconsäureanhydrid, und zwar wahrscheinlich als Spaltungsproduct der zuvor gebildeten Aconitsäure. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1541—43. 20. Sept. [24. Juli.] Bonn.)

Peter Claesson und **Carl F. Lundvall**, Ueber die *Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf Methyl- und Aethylsulfat*. — 1. Wird Methylsulfat mit überschüssigem Ammoniak gesättigt, so entsteht fast nur *methylätherschwefelsaures Methylamin*, ist aber das Sulfat im Ueberschusse, so verläuft sie wie beim Aethylsulfat.

2. Aethylsulfat und Ammoniak gaben ätherschwefelsaures Ammoniak, ätherschwefels. Aethylamin und ätherschwefels. Tetraäthylammonium. Die organischen Ameisenbasen reagiren auf Methyl- und Aethylsulfat in demselben Sinne wie Ammoniak. Ist die Aminbase im Ueberschusse, so entsteht nur ein einziges Product, nämlich ein ätherschwefelsaures Salz einer Basis mit einem Alkoholradikal mehr, als die Ausgangsbasis besitzt. Ist dagegen das Sulfat im Ueberschusse, so werden auch ätherschwefelsaure Salze höher substituirter Basen, vorzugsweise aber Ammoniumbasen, erhalten. Vf. hat die Versuche mit Aethylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, Anilin, Dimethylanilin, Paratoluidin, Orthotoluidin, Tribenzylamin ausgeführt. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1699—1705. 20. Sept. [15. Aug.] Lund.)

C. Councler, Ueber *Kohlensäure-Methyläther*. Verf. erhielt diese bis jetzt noch nicht bekannte Verbindung durch Erhitzen von rohem, wasserhaltigem, chlorkohlens. Methyl über Bleioxyd im Rückflusskühler; Siedep. 92—97°, spec. G. 1,096 bei 22°. Formel $(CH_3)_2CO_3$. Durch Einleiten von Chlor im Sonnenlichte entsteht unter Entwickelung von Chlorwasserstoff kohlensaures Perchlormethyl, $(CCl_3)_2CO_3$, das sich bei gewöhnlichem Drucke durch Erhitzen unzersetzt verflüchtigt. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1697—99. 20. Sept. [13. Aug.] Leipzig, Wiedemann's Labor.)

R. Anschütz, Ueber das *Drehungsvermögen des Rechtsweinsäureäthers*. Berichtigung einiger Zahlenangaben in der Arbeit über die Herstellung der Weinsäure- und Traubensäureäther von dem Verf. und Pictet. (S. 487.) (Ber. Chem. Ges. **13**. 1538—39. 20. Sept. [16. Juli.])

Max Guthzeit, Ueber *octylsubstituirte Acetessigester und ihre Derivate*. — 1. *Octylacetessigester*, dargestellt durch Einwirkung von Octyljodür auf Natracetessigester (ersteres wurde aus normalprimärem Octylalkohol erhalten):

$$CH_3.CO.CHNa.COOC_2H_5 + JC_8H_{17} = NaJ + CH_3.CO.CH.C_8H_{17}.COOC_2H_5;$$

wasserhelle, bei 280—282° siedende, das Licht stark brechende Flüssigkeit; spec. Gewicht 0,9354 bei 18,5°, gegen Wasser von 17,5°. Nach Wislicenus zersetzen sich alle substituirten Acetessigester bei Verseifung mit Alkali nebeneinander in zweierlei Richtungen, nämlich einerseits in Alkohol, kohlensaures Salz und Keton, andererseits in Alkohol und die Salze der Essigsäure und einer substituirten Essigsäure, wobei grössere Concentration der Alkalilösung ganz allgemein den relativen Betrag der zweiten Zersetzung erhöht. Ganz diesem Gange entsprechend gelang es dem Vf., den Octylacetessigester in Octylaceton, das normale Methylnonylketon, und in Octylessigsäure oder die gewöhnliche Caprinsäure überzuführen. Von letzterer wurden verschiedene Salze, sowie der Aethylester dargestellt.

Dioctylacetessigester. Dargestellt durch Vermischen von 1 Mol. des vorigen mit 1 Mol. Natriumäthylat in absolut alkoholischer Lösung und Zusatz von 1 Mol. Octyljodür; fast geruchloses, leichtes, farbloses Oel; Siedep. 340—342°. Durch Zersetzung mit Alkali erhielt man *Dioctylaceton* und eine mit der Stearinsäure isomere Säure, *Isostearinsäure* oder *Dioctylessigsäure*, von welcher mehrere Salze, sowie der Aethylester dargestellt wurden. (Lieb. Ann. **204**. 1—14. 31. Juli. [30.*] Mai. Würzburg.)

N. Kablukoff, Ueber das *Triacetin*, $C_6H_{11}(C_2H_3O_2)_3$. Vf. versuchte die Darstellung eines der theoretisch möglichen Glycerine sechster Reihe. Allylaceton, $C_3H_5.CH_2.COCH_3$, wurde zu dem Zwecke vorläufig in alkoholischer Lösung reducirt, sodann in den Essigsäureäther überführt. Aus letzterem wurde Acetobromhydrin, $CH_3CH(OC_2H_3O)CH_2.C_2H_4Br_2$, und aus diesem durch Erhitzen mit Silberacetat das Triacetin, $C_6H_{11}(OC_2H_3O)_3$, erhalten. (Z. rusk. chim. obšč. **12**. 23. Febr. 1880. [29. Dec. 1879.] Moskau.)

G. A. Barbaglia, Ueber den *Sulfovaleraldehyd*. Der Vf. erhielt diesen Körper als eine klare wasserhelle Flüssigkeit, indem er Schwefel auf Valeraldehyd bei 250° einwirken liess. Die Entstehung desselben ist der des festen Sulfaldehyds (Schröder) analog. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1574. 20. Sept. [26. Juli.] Pisa.)

Oscar Eppinger, Ueber die *Einwirkung des Aethyl- und Diäthylamins auf Aceton*. Um die Kenntniss der Acetonbasen zu erweitern, hat Vf., auf Veranlassung von Heintz, Aethylamin und Diäthylamin auf Aceton einwirken lassen. Im ersteren Falle wurden verschiedene Verbindungen der Basis Aethyldiacetonamin erhalten, und doch konnte die freie Base nicht dargestellt werden, da sie schon bei gewöhnlicher Temperatur im Momente der Abscheidung aus den Salzen eine Zersetzung unter Abspaltung von Aethylamin erleidet. Eine zweite Base, welche dem Triacetonamin entspräche, also ein Aethyltriaceton, konnte nicht erhalten werden. Diäthylamin wirkt zwar auch auf Aceton ein, aber das salzsaure Salz dieses Reactionsproductes ist so wenig beständig, dass es schon durch Wasserbadwärme vollständig zersetzt wird. Wenn man das Verhalten der salzsauren Acetonbasen des Ammoniaks, des Methyl- und Aethylamins bei höherer Temperatur mit einander vergleicht, so sieht man, dass die Beständigkeit jener Salze in umgekehrtem Verhältnisse zum Kohlenstoffgehalte steht. Lässt man Phenylamin, eine Base mit noch höherem Kohlenstoffe als die vorigen, auf Aceton einwirken, so findet, wie Pauly gezeigt hat, gar keine Reaction mehr statt. Es ist daher wohl der Schluss gerechtfertigt, dass der Analogie in dem Verhalten des Ammoniaks und der Amine zu Aceton eine Grenze gezogen ist, und zwar lässt sich vermuthen, es werde sich als ein allgemeines Gesetz herausstellen, dass die Reactionsfähigkeit der Amine gegen Aceton abnimmt mit Zunahme des Kohlenstoffgehaltes jener Basen, d. h. je weniger positiv der Charakter derselben ist. Es wäre daher eine sehr interessante und lohnende weitere Aufgabe, durch neue Untersuchungen festzustellen, bis wieweit namentlich die primären Aminbasen bezüglich ihres Verhaltens dem Aceton gegenüber mit dem Ammoniak Uebereinstimmung zeigen, um somit das Studium der Acetonbasen nach dieser Richtung zum Abschlusse zu bringen. (Lieb. Ann. **204**. 50—67. 31. Juli. [10. Mai.] Halle.)

A. Emmerling und **Rich. Wagner**, Ueber *Monobromaceton* und den *Alkohol des Acetons*. Das Monobromaceton wurde dargestellt, indem man Bromdämpfe auf Aceton einwirken liess. Vf. beschreibt die Einwirkung von Silberoxyd und Wasser auf das gebromte Product, wobei unter anderen der erwartete Alkohol $C_3H_6O_2$, *Acetol* genannt, erhalten wurde, jedoch nicht in wasserfreiem Zustande. Das Acetol ist eine in Wasser sehr lösliche Substanz, welche demselben einen angenehmen Geruch und süsslichen Nussgeschmack ertheilt. Es siedet über 100° und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Sein spec. Gewicht ist grösser als das des Wassers. Beim Destilliren der Lösung unter gewöhnlichem Drucke oder im Vacuum destillirt eine wasserreichere Flüssigkeit, während der Rückstand reicher an Acetol wird. Lässt man gefrorene Acetollösung aufthauen, so ist der Theil, welcher sich zuerst verflüssigt, reicher an Acetol, als der später aufthauende. Ueber Schwefelsäure verflüchtigt sich die Lösung ohne Rückstand. Die Lösungen des Acetols reduciren alkalisches Kupferoxyd in der Kälte unter Abscheidung von rothem Kupferoxydul. Sie reduciren beim Kochen auch ammoniakalisches Silber- und Wismuthoxyd. Das Reductionsvermögen des reinen Acetols (1 g) gegen Fehling'sche Lösung beträgt 2,02 g Kupferoxyd (theor. ber. 2,14.) Die Lösung des reinen Acetols reagirt neutral, beim Kochen mit Wasser bildet sich jedoch leicht etwas Säure, so dass die Destillationsrückstände stets sauer reagiren. Starke Entwässerungsmittel, wie Kupfervitriol, Chlorcalcium wirken zerstörend auf Acetol. Basen, wie Kalk, Baryt, auch kohlensaures Kalium verändern es, besonders beim Erwärmen, unter Bildung von Säure. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure zerfällt das Acetol in 1 Mol. Essigsäure und 1 Mol. Kohlensäure. (Lieb. Ann. **204**. 27—49. 31. Juli. [Mai.] Kiel.)

J. v. Hoermann, *Zur Geschichte des symmetrischen β-Dichloracetons*. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1706—9. 20. Sept. [17. Aug.] München.)

G. A. Barbaglia und **P. Gucci**, *Einwirkung des Chlors auf das Diisopropylketon*. Man erhält ein Gemenge von Mono-, Di- und Trichlordiisopropylketon. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1570—71. 20. Sept. [26. Juli.] Pisa.)

J. Louis Eisenberg, Ueber eine *Trennung des Trimethylamins von seinen Begleitern im käuflichen Trimethylaminchlorhydrate*. Das käufliche Product stellt ein Gemenge von Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Propyl-Butylamin etc. vor. Es gleicht einem braunen, nach Häring riechenden Syrup. Zur Abscheidung des Salmiaks wurde dieser zur Trockne eingeengt und der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen. Nach längerem Stehen dieser Lösung scheiden sich Salmiakkrystalle aus, deren Filtrat nach vollständiger Entfernung des Alkohols mit Aetzkali längere Zeit gekocht wird. Die hierbei zwischen 20 und 30° entweichenden Dämpfe werden in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Die zur Trockne eingedampften Chlorhydrate werden in absolutem Alkohol gelöst, mit Platinchlorid gefällt, das sich ausscheidende gelbe Doppelsalz mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Durch 4—5 maliges Auskochen mit absolutem Alkohol wird das Salz reines Trimethylammonium-

platinchlorid; durch Schwefelwasserstoff scheidet man daraus das Trimethylaminchlorhydrat. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1667—69. 20. Sept. [12. Aug.] Wien, Lippman's Laborat.)

H. G. Morby, Ueber das *Propylneurin*. Dieser Körper wurde durch Einwirkung von Trimethylamin auf Propylenchlorhydrin erhalten. Letzteres erhielt man aus gewöhnlichem Propylenglykol nach der Methode von Carius mittels Chlorschwefel, oder auch durch mehrtägige Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf denselben Glykol bei 100°. Letztere Methode, obgleich mühsam, scheint die ergiebigere zu sein. Es wurden 100 g Propylenchlorhydrin und 217 g Propylglykol erhalten. Letztere endlich sind nach der Methode von Belohoubeck (79,738) erhalten worden; 4500 g Glycerin geben 320 g Propylglykol (Siedepunkt 184—88°). 20 g Propylenchlorhydrin wurden mit der berechneten Menge Triallylamin in Röhren eingeschlossen und stundenlang auf 100° erhitzt. Der Inhalt der Röhren war neutral und fällte Platinchlorid nach Zusatz von Alkohol. Das in Blättchen krystallisirte Chlorplatinat war unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in Wasser. Die Analyse ergab $C_{12}H_{32}O_2N_2PtCl_6$, was zu der Formel

$$\left[\begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-N \\ | \\ CH_3 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ Cl \end{array} \right. \right]_2 PtCl_4$$

führt. Die Lösung, welche Propylenneurinchlorid enthält, scheidet im Vacuum farblose Krystalle ab. Man erhält sie leichter, wenn man das Propylenchlorhydrin mit trocknem Trimethylamin auf 100° erhitzt. Die erhaltenen Krystalle müssen schnell abgepresst, mit absolutem Alkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet werden. Sie sind farblos, durchsichtig, sehr hygroskopisch und werden im Lichte oberflächlich braun. Ein Theil dieser Krystalle wurde in das Chloroplatinat umgewandelt, welches 30,52 Platin enthielt (ber. 30,5).

Wenn man das Propylenneurin mit Wasser und Silberoxyd kocht, so wird letzteres reducirt und die Lösung enthält eine syrupartige Masse. In der Kälte und bei überschüssigem Silberoxyde ist die Reduction kaum wahrnehmbar und die Flüssigkeit enthält eine Base, welche ohne Zweifel das Propylenneurinhydrat ist. Sie krystallisirt im Vacuum nicht. Der Vf. hat vor Kurzem (S. 177) gezeigt, dass das Aethylenchlorhydrin, wenn man es mit einer wässerigen Lösung von Dimethylamin auf 100° erhitzt, ein Condensationsproduct von der Formel $\begin{matrix} OH.C_2H_4 \\ N(CH_3)_2.C_2H_4 \end{matrix}>O$ giebt, und dass dasselbe Chlorhydrin mit Monomethylamin ein entsprechendes Product liefert. Es erschien daher nicht unmöglich, dass das Propylenchlorhydrin mit dem Trimethylamin ein ähnliches Condensationsproduct geben würde, wenn man halb so viel Base als im vorigen Falle, d. h. 2 Mol. Chlorhydrin für 1 Mol. Triamin anwendet. Der Versuch hat aber diese Erwartung nicht bestätigt. Die auf 100° erhitzten Röhren enthielten nur Propylenneurin.

Gleiche Moleküle Propylenchlorhydrin und Dimethylneurin wurden einige Zeit lang auf 100° erhitzt. Die Flüssigkeit blieb neutral und gab ein krystallisirtes Chloroplatinat, dessen Analyse zu der Formel $\left(OH.C_2H_4-N<\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}HCl\right)_2PtCl_4$ führte. (C. r. **91**. 333 bis 335. [9.*] Aug.)

R. P. Plimpton, Ueber die *Amylamine des inactiven Amylalkoholes*. (C. r. **91**. 433 bis 435. [30.*] Aug. Paris.)

Ludwig Schulerud, Ueber die *Einwirkung der Salzsäure auf organische Amide*. *Metamidobenzoësäure* giebt beim Erhitzen im trockenen Salzsäurestrome Wasser und Ammoniak ab, welch' letzteres als Salmiak theilweise sublimirt, und es bleibt in der Retorte ein fester, völlig amorpher Rückstand. Diese Substanz ist gegen Reagentien sehr widerstandsfähig und in den verschiedenen Lösungsmitteln unlöslich; nur von conc. Schwefels. wird sie aufgenommen und daraus durch Wasser scheinbar unverändert wieder ausgefällt. Beim Erhitzen schmilzt der Körper nicht, er giebt dabei eine geringe Menge eines gelblichen bis braunen Sublimates und verkohlt schliesslich. Vorgenommene Analysen gaben kein übereinstimmendes Resultat; die Substanz schien bei den verschiedenen Darstellungen auch nicht genau dieselbe zu sein, wenigstens war die Farbe derselben bald grünlichgrau, bald röthlichgrau oder rein grau. Nach der grossen Widerstandsfähigkeit zu schliessen liegt hier wahrscheinlich ein Condensationsproduct vor.

Salicylamid spaltet sich unter der Einwirkung des Salzsäuregases in der Hitze hauptsächlich in Disalicylamid und Ammoniak nach folgendem Schema:

$$2\,C_6H_4\begin{matrix} OH \\ CONH_2 \end{matrix} + HCl = \left.\begin{matrix} C_6H_4OHCO \\ C_6H_4OHCO \end{matrix}\right\}NH + NH_4Cl.$$

Ein Theil des Amides sublimirt unverändert und entzieht sich somit der Reaction: nebenbei entweichen auch etwas Wasser und Phenol. Das *Disalicylamid* ist ein gelblichweisser asbestähnlicher, aus feinen wolligen Nadeln bestehender Körper, in Wasser unlöslich, in Aether schwer, in heissem Alkohol und Eisessig dagegen ziemlich löslich; die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine gelbrothe bis blutrothe Färbung. Das Diamid löst sich ferner in Alkalien mit gelber Farbe und giebt Metallverbindungen; die Verbindung

mit Silber ist krystallinisch, von gelber Farbe u. hat die Zusammensetzung $(C_6H_4OHCO)_2NAg$. Bei 197—99° schmilzt das Diamid unter theilweiser Zersetzung.

Bei gewöhnlicher Temperatur absorbirt Salicylamid langsam Salzsäuregas unter Bildung einer sehr lockeren Verbindung, aus welcher ein trockener Luftstrom allmälig schon in der Kälte die Salzsäure wieder austreibt; beim Erwärmen der Verbindung für sich oder mit Wasser oder Alkohol wird die Salzsäure ebenfalls abgegeben. Leitet man Chlorwasserstoff in eine absolut ätherische Lösung des Salicylamids, so scheiden sich glänzende nadelförmige Krystalle aus, welche die Zusammensetzung $2C_6H_4OHCONH_2 + HCl$ besitzen, sich übrigens ebenso leicht wie die aus dem trocknen Amide entstehende Verbindung zersetzen.

Schliesslich giebt Verf. noch eine kurze Beschreibung des *Oxybenzamides*. Dasselbe bildet sich leicht durch blosses Stehenlassen des Oxybenzoësäureäthers mit conc. Ammoniakflüssigkeit, worin sich der Aether leicht löst. Beim Abdampfen erhält man dann eine braune Krystallmasse, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird. Das Oxybenzamid bildet farblose dünne Blättchen vom Schmelzp. 167° (uncorr.), löst sich etwas in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Alkohol, ziemlich leicht in Aether; es ist so gut wie unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. (J. pr. Chem. [N. F.] **22**. 288—90. 3. Sept. Christiania.)

Zur Lehre vom Pepton,

von

FRANZ HOFMEISTER.

(Schluss.)

So wenig zahlreich diese Bestimmungen vorläufig sind, so zeigen sie doch zur Genüge, dass der Peptongehalt des Eiters ein unerwartet hoher ist, wenn er gleich je nach Dauer und Natur des Eiterungsprocesses erheblichen Schwankungen unterliegt. Die gefundene Peptonmenge schwankte von 0,367 g bis 1,275 g in 100 ccm Eiter und betrug im Mittel 0,8 p. c. Darnach ist es begreiflich, dass aus dem Eiterherde unter Umständen solche Quantitäten Pepton in's Blut und von da in den Harn gelangen, dass die Anwesenheit desselben durch ein genügend empfindliches Nachweisverfahren erkannt werden kann.

3. *Das Pepton ist vorwiegend an die geformten Elemente des Eiters gebunden.* — Bei Ausführung der eben mitgetheilten Bestimmungen fiel mir wiederholt auf, dass der Eiter mehr Pepton enthielt, wenn er dickflüssiger war. In ausgesprochener Weise war dies in dem erst mitgetheilten Versuche der Fall, der für die untere zellenreichere, dickflüssigere Schichte desselben Abscesseiters einen doppelt so hohen Peptongehalt auswies, wie für die obere zellenärmere und minder dickflüssige. Wie ein solcher Zusammenhang zwischen Consistenz und Zellenreichthum des Eiters einerseits, seinem Peptongehalte andererseits zu denken ist, darüber geben nachstehende Beobachtungen einigen Aufschluss.

Vers. 1. und 2. Vor allem sind hier zwei Versuche etwas älteren Datums (Juni und December vorigen Jahres) zu erwähnen. In beiden Fällen handelte es sich um seröseitrige, durch Thoracocentese entleerte Exsudate, in denen sich die zelligen Elemente nach kurzem Stehen am Boden des Gefässes in einer dicken Schicht sammelten. Als ich einige Stunden nach der Punktion, die überstehende fast klare seröse Flüssigkeit zum Theile abgoss und auf Pepton untersuchte, war ich zunächst erstaunt in derselben, im Gegensatz zu meinen bisherigen Erfahrungen, am Eiter keine — oder nur Spuren von Pepton zu finden. Als ich nun den zellenreichen Bodensatz untersuchte, erhielt ich die intensivsten Peptonreactionen. Leider war ich damals noch nicht in der Lage, quantitative Peptonbestimmungen auszuführen, und kann daher für die Grösse des Unterschiedes im Peptongehalte der beiden Schichten keine Zahlenbelege beibringen. Derselbe war jedoch so auffällig, dass er mich bewog, der Sache auf quantitativem Wege näher auf den Grund zu gehen.

Ein so günstiges Material, wie in diesen beiden Fällen ist mir seither nicht zur Hand gekommen. Um Eiterzellen und Eiterserum getrennt untersuchen zu können, suchte ich sie mittels Filtration zu scheiden, wobei in der Regel eine Verdünnung mit Salzlösungen nothwendig wurde. Im Hinblick darauf, dass Verdünnung mit Salzlösungen für das Leben und die Diffusionsverhältnisse der Eiterzellen nicht gleichgültig sein kann, dass die Filtration eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt, und dass trotzdem nur eine unvollständige Trennung der flüssigen und der geformten Elemente erreicht werden kann, musste daran gedacht werden, dass solche Eiltrationsversuche den Unterschied zwischen dem Peptongehalte der Zellen und des Serums nicht in voller Schärfe zum Ansdrucke bringen dürften. Wenn trotzdem die gewonnenen Resultate blos einer Deutung fähig erscheinen, so dürfen sie wohl auf erhöhte Beweiskraft Anspruch erheben.

Vers. 3. Blutiggefärbter, sehr zellenarmer Eiter, durch Punktion des Kniegelenkes erhalten, wird ohne vorhergehende Verdünnung auf's Filter gebracht; nach 3 Stunden werden von dem etwas trüben Filtrate 20 ccm abgemessen, ebenso von der auf dem Filter zurückgebliebenen dickeren Flüssigkeit. In beiden Proben wird das Eiweiss in besprochener Weise abgeschieden, die Niederschläge ausgewaschen, Filtrate und Waschwasser vereint eingedampft und schliesslich auf das ursprüngliche Volum gebracht. Die in diesem Falle vorgenommene colorimetrische Bestimmung ergab, dass der Peptongehalt des Filtrates dem einer Fibrinpeptonlösung von 0,016 p. c. jener des Filterrückstandes einer Concentration von 0,048 p. c. entsprach.

Vers. 4. 25 ccm jenes aus einem parametrischen Abscess stammenden Eiters, dessen Peptongehalt früher (s. oben) zu 0,874 p. c. bestimmt worden war, wurden mit einer ganz schwach alkalisch gemachten Lösung von 3 g sauren phosphorsauren Kalis, 2 g schwefelsaurer Magnesia, 5 g Kochsalz und 1 g Traubenzucker * im Liter, auf 100 ccm aufgefüllt und auf das Filter gebracht. Das nach 4 Stunden erhaltene Filtrat betrug 46 ccm; es wurde ausgefällt, wieder auf 46 ccm aufgefüllt und vom Eiseneiweissniederschlage abfiltrirt. Von der erhaltenen Lösung wurden 39 ccm auf 13 ccm eingeengt. Beobachtete Linksdrehung im 100 mm langen Rohre 5,1′, berechnet auf die ursprüngliche Concentration mit Einschluss der vierfachen Verdünnung des Eiters — 8,1, entsprechend einem Peptongehalte von 0,212 g in 100 ccm des ursprünglichen Eiterserums.

Vers. 5. 25 ccm desselben Eiters werden mit Kochsalzlösung und Wasser auf 100 ccm aufgefüllt; der Kochsalzgehalt der Flüssigkeit betrug 8,4 p. c. Das in den ersten 48 Stunden erhaltene Filtrat (29 ccm) wurde ausgefällt und auf 70 ccm aufgefüllt; 58 ccm des jetzt erhaltenen Filtrates geben auf 15 ccm eingeengt im 100 mm langen Rohre eine Drehung von — 5,1′ hieraus berechnet sich für das unverdünnte Eiterserum eine Linksdrehung von 12,7′ entsprechend einem Peptongehalte von 0,333 p. c.

Vers. 6. 25 ccm Eiter, aus zwei periostealen Abscessen stammend, werden mit Wasser und soviel concentrirter Kochsalzlösung auf 100 ccm aufgefüllt, dass der Kochsalzgehalt 8,4 p. c. beträgt. Das nach 24 Stunden erhaltene Filtrat beträgt 61 ccm; der Rückstand somit 39 ccm.

Das Filtrat wird ausgefällt, auf 260 ccm aufgefüllt; von der vom Eiseneiweissniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit werden 238 ccm auf ein Volumen von 39 ccm gebracht. Linksdrehung im 200 mm langen Rohre 8,4′, entsprechend einer Drehung des unverdünnten Eiterserums (im 100 mm langen Rohre) von — 11,5′ oder einem Gehalte von 0,30 p. c. Pepton.

Der Filterrückstand ** wird nach dem Ausfällen aufgefüllt auf 263 ccm, vom Filtrat werden 210 ccm auf ein Volumen von 36 ccm gebracht. Linksdrehung im 200 mm langen Rohre — 12.[illegible] entsprechend einer Drehung des unverdünnten Rückstandes von — 27,7′, oder einem Gehalte von 0,727 p. c. Pepton.

Vers. 7. Dünnflüssiger bluthaltiger Eiter aus einem chronischen Lymphdrüsenabscess. 20 ccm desselben werden mit Kochsalzlösung von 4 p. c. auf 60 ccm aufgefüllt und auf's Filter gebracht.

a) Filtrat der ersten 14 Stunden, 27 ccm betragend, wird ausgefällt, auf 175 ccm aufgefüllt; von dem Filtrat der eiweissfreien Flüssigkeit werden 153 ccm abgemessen und auf ein Volumen von 35 ccm gebracht.

b) Der Filterrückstand (33 ccm entsprechen) wird nach dem Ausfällen auf 200 ccm. gebracht; vom Filtrate werden 174 ccm auf 45 ccm eingeengt.

Da infolge des geringen Peptongehaltes des Eiters und der zu starken Verdünnung der resultirenden Lösungen eine polarimetrische Bestimmung sich in diesem Falle als unthunlich erwies, beschränkte sich Vf. auf eine colorimetrische Vergleichung der beiden Proben. Die dem Filtrate entsprechende Flüssigkeit (a) zeigte bei der Biuretprobe eine sehr schwache Violetfärbung, während

* Eine Art Nährlösung, deren Salzgehalt dem des Eiters annähernd entspricht.

** Der Filterrückstand wurde, um Verluste zu vermeiden, sammt dem Filter in Arbeit genommen und dazu der vom Abmessen im Maasscylinder zurückgebliebene Flüssigkeitsrest hinzugespült.

sie in der dem Filterrückstande entsprechenden Lösung trotz grösserer Verdünnung deutlich ausgesprochen war.

Die Intensität der Färbekraft wurde in der Weise verglichen, dass je 25 ccm der Lösungen in gleiche Maasscylinder gebracht und mit Kupfersulfat und Natronlauge zur gleichen violetten Nuance versetzt wurden. Zu der dunkleren Probe (b) wurde nun so viel Wasser hinzugefügt, als nöthig war ihre Färbung jener der helleren (a) völlig gleich zu machen. Das Verhältniss der Volume stellte sich dabei wie 26 : 58 heraus oder nach Umrechnung auf das ursprüngliche Volumen: der Peptongehalt des Filtrates verhält sich zu jenem des Rückstandes wie 1 : 2,6.

Vers. 8. 20 ccm desselben Eiters werden mit einer Lösung von schwefelsaurem Natron von 4,4 p. c. auf 60 ccm aufgefüllt und filtrirt.

a) Filtrat, 29 ccm, nach dem Ausfällen auf 150 aufgefüllt, vom Filtrat 130 ccm auf 36 ccm eingeengt.

b) Filterrückstand (entsprechend 31 ccm) wurde nach dem Ausfällen des Eiweisses auf 170 ccm gebracht; vom Filtrate wurden 136 ccm auf ein Volumen von 43 ccm eingeengt.

Bei colorimetrischer Vergleichung der beiden Proben ergab sich ein Verhältniss in der Intensität der Färbung der dem Filtrate (a) entsprechenden Lösung zu jener aus dem Filterrückstande erhaltenen, wie 21 : 35, d. h. auf ursprüngliche Concentration umgerechnet: Der Peptongehalt des Filtrates verhielt sich zu jenem des Filterrückstandes wie 1 : 2,0.

Setzt man in den mitgetheilten Versuchen den Gehalt des Filtrates an Pepton gleich 1, so verhält sich derselbe zu jenem des Filterrückstandes und des Gesammteiters wie folgt:

Nr. des Versuches	Filtrat		Rückstand	Gesammteiter
3	1	:	3,0	—
4	1	:	7,4 *	4,0
5	1	:	4,7 *	2,6
6	1	:	2,4	—
7	1	:	2,6	—
8	1	:	2,0	—

Die eben mitgetheilten Versuche lehren, dass beim Filtriren ein Theil und zwar der grössere Theil des im Eiter vorhandenen Peptons mit den zelligen Elementen auf dem Filter bleibt; dass diese Erscheinung von einer vitalen Eigenschaft der Eiterzellen abhängig ist, wird in hohem Grade wahrscheinlich durch die Beobachtung, dass eine solche ungleiche Vertheilung des Peptons nur im frischen Eiter besteht, und dass die Einwirkung chemisch wenig eingreifender Agentien, die aber Absterben und Zerfall der Zellen nach sich zu ziehen vermag, die Menge des in's Filtrat übergehenden Peptons sehr erheblich steigert.

Vers. 9. *Einfluss der Filtrationsdauer.* In dem Filtrationsversuche 4, in welchem der Peptongehalt des in den ersten 4 Stunden erhaltenen Filtrates zu 0,212 p. c. bestimmt worden war, wurde die in den nächsten 48 Stunden ablaufende Flüssigkeit in gleicher Richtung untersucht. Dieselbe zeigte so wenig als der Rückstand eine faulige Beschaffenheit. 18 ccm davon werden ausgefällt; auf 37 ccm aufgefüllt; vom Filtrate 47,5 ccm auf 13 ccm eingeengt.

Linksdrehung im 100 mm langen Rohre — 11,5′, berechnet auf unverdünntes Eiterserum — 39,9′, entsprechend 1,05 p. c. Pepton.

Der in diesem Falle gefundene Peptongehalt des zweiten Filtrates (1,05 p. c.) ist nicht blos viel höher als der des erst aufgefangenen (0,212 p. c.), sondern selbst höher als jener des Gesammteiters (0,874 p. c.). Zum Verständnisse dieser Erscheinung muss man sich erinnern, dass der ermittelte Peptongehalt des Gesammteiters nur eine Durchschnittszahl aus dem Gehalte des Serums und der geformten Bestandtheile darstellt. Ist das Serum, wie aus den vorgeführten Versuchen hervorgeht, ärmer an Pepton als die Durchschnittszahl ausdrückt, so müssen die Formelemente daran um so reicher sein. So lange daher die Zellen das Pepton zurückhalten, und dies ist in der ersten Zeit der Filtration der Fall, so lange wird der Gehalt des Filtrates unter

---

* Berechnet nach dem Ergebnisse des Versuches 11 (s. unten).

dem Durchschnittswerthe stehen; sobald sie infolge des Absterbens das erst zurückgehaltene Pepton bis zur Ausgleichung der Concentration an die umgebende Flüssigkeit abgeben, wird auch der Procentgehalt des Filtrates über den Durchschnittswerth steigen müssen.

Vers. 10. *Einfluss concentrirter Salzlösungen.* 24 ccm jenes Eiters, dessen Gehalt an Pepton zu 0,601 p. c. bestimmt worden war (s. oben), wurden mit einer Kochsalzlösung von 13,2 p. c. auf 96 ccm aufgefüllt. Dabei nahm der Eiter sofort eine auffallend schleimige Beschaffenheit an, wie sie bei Anwendung verdünnterer Salzlösungen erst nach ein — oder mehrtägiger Einwirkung zur Beobachtung kam. Die Flüssigkeit, auf das Filter gebracht, lieferte in 20 Stunden 30 ccm ganz klares, nur etwas blutig gefärbtes Filtrat. Dasselbe wird in gewöhnlicher Weise ausgefällt. Flüssigkeit sammt Niederschlag auf 165 ccm aufgefüllt; vom Filtrat werden 150 ccm auf 28 ccm eingeengt. Beobachtete Linksdrehung im 2 dm langen Rohre — 10,8′, entsprechend einer Drehung des unverdünnten Eiterserums im 100 mm langen Rohre von — 22,2′ und einer Concentration von 0,582 p. c.

Der Filterrückstand (70 ccm) wird nach dem Ausfällen auf 255 ccm aufgefüllt; vom Filtrat werden 185 ccm auf ein Volumen von 50 ccm gebracht. Beobachtete Linksdrehung im 200 mm langem Rohre 12,5′, entsprechend einer Drehung des nicht verdünnten Rückstandes im 100 mm langen Rohre von — 24,6′ und einer Concentration von 0,645 p. c.

Unter dem Einflusse der concentrirten Salzlösung hat sich in diesem Versuche der Peptongehalt des Serums und der Zellen bis auf eine geringe Differenz ausgeglichen. Dass die Bildung einer schleimigen Gallerte bei Einwirkung von Kochsalzlösung auf Eiter mit Quellung und Zerfall von Eiterzellen einhergeht, ist eine längst beobachtete Thatsache; das Resultat des vorliegenden Versuches kann daher kaum auf einen anderen Grund als auf das durch Einwirkung der zu concentrirten Salzlösung bedingte rasche Absterben der zelligen Elemente zurückgeführt werden.

Vers. 11. *Einwirkung verdünnter Alkalien.* Vom Filterrückstande aus dem 5. Versuche werden 46 ccm, und zwar von der Wand und aus der Spitze des Filters entnommen, wo die Masse am dicksten ist. Die Eiterzellen sind darin meist noch gut erhalten. Zu der undurchsichtigen dicken Flüssigkeit wird soviel Natronlauge gesetzt, dass sich dieselbe zu klären beginnt; dann nach 5 Minuten wird auf die ursprüngliche schwach alkalische Reaction zurückneutralisirt. Die Flüssigkeit nimmt dabei wieder ihre dicke, trübe Beschaffenheit an, zeigt jedoch unter dem Mikroskop keine erhaltenen Eiterzellen mehr. Auf 100 ccm aufgefüllt und auf das Filter gebracht, liefert sie eine klare Flüssigkeit von der 50 ccm zur Peptonbestimmung verwendet werden. Dieselben werden nach dem Ausfällen auf 70 ccm aufgefüllt, vom Filtrat 57 ccm auf 15 ccm eingeengt. Beobachtete Linksdrehung im 100 mm langen Rohre 18,6′, auf die ursprüngliche Concentration der vom Filter gewonnenen Masse berechnet: — 14,9′ oder mit Einrechnung der vorhergegangenen vierfachen Verdünnung — 59,6′ entsprechend einem Peptongehalte von 1,56 p. c.

Vor der Einwirkung der Natronlauge hatte die auf dem Filter befindliche Flüssigkeit ein Filtrat ergeben, das 0,333 p. c. Pepton enthielt, die nur 5 Minuten dauernde Einwirkung stark alkalischer Reaction reichte sonach hin, auch die früher zurückgehaltene Peptonmenge bis zum Betrage von 1,56 p. c. in's Filtrat übertreten zu lassen. Man wird auch dieses Ergebniss kaum auf eine andere Ursache als auf die durch den Natronzusatz erfolgte Auflösung der geformten Elemente zurückführen dürfen.

Wenn man bedenkt, dass der dem Leben der Zellen abträgliche Einfluss der längeren Versuchsdauer und der Verdünnung mit Salzlösungen auch in den erst mitgetheilten Filtrationsversuchen zur Geltung kommen konnte und dass schon das Entleeren des Eiters und die dabei erfolgende Abkühlung dem unveränderten Fortbestande der Zellenfunctionen nicht förderlich sein kann, so kann man sich nicht der Ueberzeugung verschliessen, dass der in den erwähnten Versuchen zum Ausdrucke gelangte Unterschied im Peptongehalte von Zellen und Serum im lebenden Eiter eine noch bedeutendere Grösse darstellt, ja man muss sogar die Möglichkeit in's Auge fassen, dass darin das Pepton ausschliesslich den zelligen Elementen angehört. Die beiden ersten Versuche mit serös-eitrigen Flüssigkeiten, bei denen der in Rede stehende Unterschied ein so augenfälliger war, wie in keinem der späteren, scheinen für diese Auffassung zu sprechen. Jedenfalls lehren die mitgetheilten

Versuche, dass die lebenden Eiterzellen — somit auch die farblosen Blutzellen — das Vermögen besitzen, das Pepton chemisch oder mechanisch festzuhalten, so dass ihr Gehalt daran sehr erheblich — bis um's Siebenfache — jenen der umgebenden Lösung übersteigen kann. Es ist das eine Erscheinung, die in der ungleichen Vertheilung der Salzbestandtheile im Blutserum und den Blutscheiben, in den Ernährungsverhältnissen kleinster pflanzlicher Organismen, wie in zahlreichen anderen vitalen Vorgängen eine Analogie findet. —

Die sich hier anschliessende Frage, ob den farblosen Blutzellen nicht die Fähigkeit zukommt, ihnen dargebotenes Pepton aufzunehmen und in sich zu concentriren, glaube ich schon jetzt in bejahendem Sinne beantworten zu können, behalte jedoch die Wiedergabe der einschlägigen, sowie weiterer sich anschliessender Versuche, die sich auf die physiologische Bedeutung der farblosen Blutzellen beziehen, einer späteren Mittheilung vor.

Nur betreffs des Auftretens von Pepton im Harne sei noch einigen Bemerkungen Raum gegeben. Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass ein Eiterherd nur dann an Blut und Harn beträchtlichere Mengen Pepton abgeben kann, wenn darin Eiterzellen in grösserer Anzahl zu Grunde gehen. Peptonurie ist sonach ein Symptom des Zerfalles von Eiterzellen. Es darf daher nicht Wunder nehmen, wenn trotz des Bestandes eines Eiterherdes sich in einem oder dem anderen Falle kein Pepton im Harne fände, während andererseits das besonders reichliche Auftreten desselben im Resorptionsstadium der Pneumonie, sowie beim Bestehen einer der steten Zersetzung ausgesetzten Eitersammlung, wie bei Bronchoblennorhoe, oder zu Cavernenbildung gediehener Phthise, in den mitgetheilten Beobachtungen eine einfache Erklärung findet. (Z. f. physiol. Chem. **4**. 253—81. Separat-Abdr. Vom Verf. mitgetheilt.)

Kleine Mittheilungen.

Benzin und Benzol zu unterscheiden, nach ALFR. ALLEN. I. *Petroleumspiritus, Benzolin oder Benzin.* — 1. Enthält Heptan C_7H_{16} und seine Homologen; 2. enthält 84 p. c. Kohlenstoff; 3. brennt mit etwas rauchiger Flamme; 4. fängt bei 54—60° C. zu kochen an; 5. spec. Gew. von 0,69—0,72; 6. riecht nach Petroleum; 7. löst Jod auf, die Lösung brombeerenroth; 8. Pech wird wenig gelöst und selbst nach längerem Berühren tritt keine Färbung ein; 9. kalt geschüttelt mit $^1/_3$ seines Volumens geschmolzener Carbolsäure bleibt letztere ungelöst; 10. 2 Vol. absol. Alkohol oder 4—5 Vol. Methylalkohol von 0,828 spec. Gew. lösen es hingegen bei gewöhnlicher Temperatur auf. — II. *Steinkohlentheernaphta oder Benzol.* 1. Enthält Benzin C_6H_6 u. seine Homologen; 2. enthält 92,3 p. c. Kohlenstoff; 3. brennt mit sehr rauchender Flamme; 4. kocht bei 80° C.; 5. spec. Gew. 0,88; 6. riecht nach Steinkohlentheer; 7. löst Jod auf und hat diese Lösung eine Farbe wie Kaliumpermanganatlösung; 8. Pech wird sofort gelöst, die Lösung ist dunkelbraun; 9. mit absoluter Carbolsäure ist es in allen Verhältnissen mischbar; 10. mit absolutem Alkohol mischt es sich ebenfalls in allen Verhältnissen; giebt mit gleicher Menge Methylalkohol von 0,828 spec. Gew. eine homogene Flüssigkeit. (New. Remed. 1880. 23; Arch. Pharm. [3.] **17**. 132. 24. August.)

Signirtinte, von BERING. Dieselbe widersteht sehr gut den Säuren und anderen ätzenden Flüssigkeiten und eignet sich ebenso zum Signiren wie zum Beschreiben von Gegenständen, welche leicht feucht werden können. 20 g brauner Schellack werden in einer Lösung von 30 g Borax in 3—400 g Wasser in der Wärme gelöst und heiss filtrirt; dem Filtrate fügt man eine Lösung hinzu, welche aus 7,5 – 10 g wasserlöslichem Anilinschwarz (Nigrosin), 0,3 g Tannin, 0,1 g Pikrinsäure, 15,0 g Salmiakgeist, 7,0 g Wasser besteht. Man kann natürlich auch mehr Anilinschwarz anwenden, doch genügt 7,5 g fast stets, um eine schön schwarze und leicht aus der Feder fliessende Tinte zu erhalten. (Ind.-Bl. **17**. 322. [2.*] Sept.)

Ueber einfache Nachweisung von Cyankalium in Vergiftungsfällen, von R. BOETTGER. Hierzu kann man sich der seiner Zeit von SCHÖNBEIN angegebenen Methode zur

Nachweisung von Cyanwasserstoffsäure in Vergiftungsfällen mit Vortheil bedienen. Zu dem Ende braucht man nur von der auf Cyankalium zu prüfenden Flüssigkeit (z. B. einen Theil des Mageninhaltes eines durch Cyankalium Getödteten) in eine etwas geräumige Glaskugel zu schütten, einen mit Guajakharztinctur imprägnirten trocknen Streifen schwedischen Filtrirpapieres, der kurz vor Anstellung des Versuches durch eine tausendfach verdünnte Lösung von Kupfervitriol gezogen wurde, einzuhängen. Man sieht dann innerhalb weniger Minuten diesen Papierstreifen sich intensiv blau färben, falls die untersuchte Flüssigkeit Cyankalium enthielt. Selbst ein winzig kleines Stück trocknen Cyankaliums in jene Glaskugel eingetragen, zeigt ein gleiches Verhalten, woraus zugleich zu erkennen ist, dass Cyankalium bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur (infolge eines Kohlensäuregehaltes der Luft) sich zersetzt, d. h. Spuren von Cyanwasserstoffsäure aushaucht. (Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankf. a. M. 1878/79. 12.)

Verfahren zur Herstellung der Gerbsäure in krystallnadelähnlicher Form D. P. 10076 v. 10. Dec. 1879 der Chem. Fabrik auf Actien, vorm. Schering. — Die zu technischen Zwecken bestimmte Gerbsäure wird bis jetzt durch Austrocknen bei höherer Temperatur des als zähe Extractionsmasse erhaltenen Tannins und nachheriges Mahlen derselben erhalten und ausschliesslich in Pulverform in den Handel gebracht. Es findet bei dieser Gewinnungsweise zum Theil eine Umwandlung des Tannins in Gallussäure statt, was den Werth der Gerbsäure vermindert; auch ist das pulverförmige Tannin sehr hygroskopisch, backt leicht zusammen und ist dann nur noch schwer löslich. Zur Darstellung eines krystallnadelähnlichen Tannins dicken die Erfinder eine wässerige, alkoholische oder ätherische Lösung desselben in einen kupfernen Kessel oder in ein Vacuum so weit ein, dass die erkaltete Masse sich brechen lässt, ohne zu kleben. Dieses Extract-Tannin wird in einem doppelwandigen, mit Dampf geheizten Kupfer-, Zinn- oder Zinkkessel gebracht, dessen Boden durchlöchert ist, so dass durch diese feinen Oeffnungen das erwärmte und dadurch erweichte Tannin heraustritt und sich, da der Apparat ca. 5 m über den Boden gestellt ist, während des Herabfallens zu einem feinen Faden ausspinnt. Dieser Tanninfaden fällt durch den angewärmten Raum auf einen schnell rotirenden Holz- oder Metallcylinder, von welchem man das fertige Präparat in langen Fäden abnimmt und zerkleinert. Die erhaltenen Tanninfäden sind beim Erkalten sehr spröde und zerbrechen zu goldglänzenden nadelähnlichen Fragmenten. Das so erhaltene Tannin ist infolge seiner glasigen Beschaffenheit nicht hygroskopisch, ballt sich auch nicht zusammen, löst sich leicht und klar auf und enthält, da es bei sehr niedriger Temperatur hergestellt ist, keinerlei Zersetzungsproducte. Dasselbe ist auch besonders, da es sich nicht verändert, zum Export geeignet. (Pol. Notizbl. **35**. 250.)

Inhalt: Allen, A., Benzin u. Benzol zu unterscheiden 655. — Anschütz, R., Zersetzungsprocess der Citronensäure bei der Destillation 648; Drehungsvermögen des Rechtsweinsteinsäureäthers 648. — Anschütz, R., und Petri, Itaconsäureanhydrid 647. — d'Arsonval, A., Untersuchung über die galvanischen Säulen 641. — Barbaglia, G. A., Sulfovaleraldehyd 649; Einw. des Chlors auf das Diisopropylketon 649. — Barbaglia, G. A., u. P. Gucci, Trockene Destillation des isobutters. Calciums 646. — Bering, Signirtinte 656. — Boecking, Ed., Zwei neue Synthesen der Aethylmethyloxyessigsäure 646. — Böttger, R., Einfache Nachweisung von Cyankalium 656. — Carnelley, Th., Bedingungen, welche zur Erhaltung des flüssigen Zustandes der Materie nothwendig sind 641. — Claesson, P., u. C. F. Lundvall, Einw. von Ammoniak u. Aminbasen auf Methyl- u. Aethylsulfat 648. — Conaeler, Kohlensäure-Methyläther 648. — Demole, E., Untersuchung über die Einw. von freiem Sauerstoffe auf bromirte Malonsäure 643. — Eisenberg, J. L., Trennung des Trimethylamins von seinen Begleitern im käuflichen Trimethylaminchlorhydrate 649. — Emmerling, A., u. Rich. Wagner, Ueber Monobromaceton u. den Alkohol des Acetons 649. — Eppinger, Osc., Einw. des Aethyl u. Diäthylamins auf Aceton 649. — Fernbach, Aug., Einw. v. Natron auf Glycerin 645. — Guthzeit, M., Octylsubstituirte Acetessigester und ihre Derivate 648. — Hell, C., Vork. einer höheren Fettsäure in dem Buchenholztheerparaffin 646. — Hermanns, O., Vork. einer höheren Fettsäure in dem Buchenholztheerparaffin 646. — Hoermann, J. v., Geschichte des symmetrischen β-Dichloracetons 649. — Hofmeister, F., Zur Lehre vom Pepton 651. — Kablukoff, N., Triacetin 648. — Kekulé, Aug., Synthese der Citronensäure 647. — Klimenko, E., Beiträge zur Geschichte der Milchsäuren 647. — Morby, H. G., Propylneurin 650. — Müller, Herm., Cyanamidverbb. der Bernsteinsäure 647. — Ossipoff, A., Reduction der Dibrombernsteinsäure 647. — Pictet, Amé, Darst. der Isodibrombernsteinsäure, ihr Anhydrid und ihre Aether 647. — Plimpton, R. T., Amylamine des inactiven Amylalkoholes 650. — Phloechl, J., Doppelsalz von ameisens. essigs. Blei 646. — Sabanejeff, A., Siedepunkte der Haloidderivate des Aethans und Aethylens 645. — Scerbakoff, A. Einw. von Isopropyl auf Butyrylchlorür 646. — Schulerud, L., Einw. der Salzsäure auf organische Amide 650. — Tawildarow, N., Chlorirung von Aethylidenchlorid bei Gegenwart von Chloraluminium 645. — Urech, F., Reactionserscheinungen und zeitliche Verhältnisse bei Bromirung von Essigsäureanhydrid 646. — Verfahren zur Herstellung der Gerbsäure in krystallnadelähnlicher Form 656. — Venable, F. P., Einige Derivate des Heptans von Pinus Sabiniana 645. — Wöhler, F., Volta'sches Element aus Aluminium 642. —

Redaction: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

No. 42. **Chemisches Central-Blatt.** 20. October 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

R. Angus Smith, Ueber die *Geschichte des Wortes Chemie.* Vortrag, gehalten in der Manchester Liter. and Philos. Soc. (Chem. N. **42**. 68—70. 6. Aug. [23.* März.])

J. W. Brühl, *Die Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften organischer Körper und ihrer chemischen Constitution.* III. Mitth. (Forts. v. S. 580.) (Ber. Chem. Ges. **13**. 1520—35. 20. Sept. [21. Juli.] Lemberg.)

W. Müller-Erzbach, Ueber die *Volumverhältnisse und die Verwandtschaft einiger Haloidsalze.* (Ber. Chem. Ges. **13**. 1658—60. 20. Sept. [10. Aug.] Bremen.)

H. Schröder, Ueber die *Volumconstitution flüssiger Verbindungen.* (Ber. Chem. Ges. **13**. 1560—70. 20. Sept. [22. Juli.] Carlsruhe.)

C. A. Belle und **F. L. Teed**, *Bestimmung der Dampfdichte im Barometer-Vacuum.* (Journ. Chem. Soc. **37**. 576—79; C.-Bl. 1880. 481.)

H. Kolbe, *Wie man ein chemisches Lehr- und Handbuch schreibt?* Kritik des Lehrb. der organ. Chemie von V. v. Richter. (J. pr. Ch. [N. F.] **22**.)

Wilh. Ostwald, *Chemische Affinitäts-Bestimmungen.* II. Abh. (J. pr. Chem. [N. F.] **22**. 251—60.)

Ch. Soret, *Einfluss der Temperatur auf Vertheilung der Salze in ihren Lösungen.* Die Salzlösungen wurden in Röhren von 0,30 m Länge und 0,02 m innerem Durchmesser gefüllt; diese Röhren waren am oberen Ende geschlossen und mit ihrem oberen Theile in vertikale kupferne Muffeln eingeführt, welche in dem Boden eines kleinen Kessels angebracht waren, dessen Temperatur durch einen Regulator constant gehalten werden konnte. Der untere Theil der Röhren war dünn ausgezogen und nach oben gekrümmt; sie tauchten hier in kaltes Wasser und die Oeffnung des ausgezogenen Endes stand stets über dem Wasserspiegel, so dass sie leicht zugeschmolzen werden konnte, nachdem sich das Gleichgewicht der Temperatur hergestellt hatte. Zu bemerken ist, dass auch der obere Theil der Röhren dünn ausgezogen, aber verschmolzen war. Diese Einrichtung gestattete, eine jede Röhre leicht herauszunehmen und wieder an ihren Ort zu bringen. Beim Ausleeren derselben brach man zuerst das untere umgebogene Ende und dann die obere ausgezogene Spitze ab, worauf man die Flüssigkeit auslaufen liess und in 3 Gefässe vertheilte. Die in der folgenden Tabelle (s. nächste Seite) zusammengestellten Resultate geben in Procenten die Concentration des obersten und untersten Flüssigkeitstheiles an.

Eine analoge Reihe wurde mit Chlorlithium ausgeführt und ergab ähnliche Differenzen in demselben Sinne, aber schwächer. Es folgt aus dieser Beobachtung:

1. Für alle Salze, welche untersucht wurden, ist die Concentration des oberen erwärmten Theiles der Lösung geringer, die des unteren grösser geworden.

2. Die Differenz nimmt mit der ursprünglichen Concentration zu; die für Chlornatrium und Chlorkalium nach Ablauf von 50, resp. 56 Tagen erhaltenen Zahlen scheinen anzudeuten, dass die Differenz nahezu der ursprünglichen Concentration proportional ist.

3. Bei den alkalischen Chloriden ist die Differenz bei gleicher absoluter Concentration grösser, je grösser das Moleculargewicht des Salzes ist.

4. Die Erscheinung steht in keiner Relation zur Löslichkeitscurve des Salzes. Wegen der beträchtlichen Zeit, während welcher die Temperatur constant erhalten werden musste,

Dauer des Versuches	Warmer Theil (78° C.) C.	Kalter Theil (15—18° C.) F.	Differenz F—C.	$\frac{F-C}{F}$
		Salpetersaures Kalium.		
10 Tage	4,978	5,069	0,091	„
19 „	5,019	5,104	0,085	„
24 „	2,245	2,293	0,048	„
25 „	9,454	9,683	0,229	„
23 „	20,551	21,156	1,590	„
		Chlornatrium.		
15 Tage	5,847	5,897	0,050	„
15 „	10,831	11,148	0,317	„
25 „	20,547	21,423	0,876	„
56 „	5,849	6,097	0,248	0,041
56 „	10,781	11,446	0,665	0,058
56 „	16,733	17,696	0,963	0,054
56 „	20,536	21,654	1,118	0,052
		Chlorkalium.		
50 Tage	9,827	10,540	0,713	0,068
50 „	11,846	12,522	0,676	0,054
50 „	16,712	17,937	1,225	0,068
50 „	23,191	24,885	1,694	0,068

sowie wegen der Geringfügigkeit der Differenzen sind die obigen Zahlen nur als Annäherung zu betrachten. (C. r. **91**. 289—91. [2.*] August.)

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot, Ueber die *Verbrennungswärmen*. Thomsen hat soeben (S. 585 u. 610) die Resultate seiner Untersuchungen über die Verbrennungswärme der kohlenstoffhaltigen Gase und der Cyanverbindungen veröffentlicht. Dieselben zeigen eine sehr befriedigende Uebereinstimmung mit den meisten der Zahlen, welche der Vf. erhalten hat. So fand z. B. Berthelot für die Verbrennungswärme des Kohlenoxydes, C_2O_2, +68,30, und Thomsen, indem er seine frühere Zahl 36,8 berichtigte, 68,37. Für das Sumpfgas fand B. +213,5, Th. ebenfalls; für das Cyan B. +262,5, Th. +261,3; für das Cyanwasserstoffgas B. +159,3, Th. +159,5. Diese letzteren Zahlen weichen kaum von denjenigen ab, welche sich aus B.'s älteren Untersuchungen über die Transformation der Cyanwasserstoffsäure auf nassem Wege ableiten, wenn man dabei die richtige Bildungswärme des Ammoniaks zu Grunde legt. Sie zeigen, dass die Bildungswärme des Cyanwasserstoffgases aus Cyan und Wasserstoff positiv ist (+7,8), was im Einklange mit denjenigen Ansichten steht, welche den Vf. vor Kurzem dazu geführt haben, diese Synthese zu bewirken. (C. r. **91**. 256—2?? [2*.] August.)

Berthelot, *Thermische Untersuchungen über die Darstellung des Chlors.* Die Entwickelung des Chlors aus MnO_2 und HCl bietet einige Eigenthümlichkeiten dar, welche öfters die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gelenkt haben. In der That beruht die Reaction auf der Bildung von MnCl, welches in seiner Zusammensetzung dem Dioxyd MnO_2, nicht entspricht. Der Chlorentwickelung aber geht die Entstehung einer braunen Lösung voraus, welche Forchhammer im Jahre 1821 als ein Superoxyd, Nicklès später (Ann. Chim. Phys. [4.] **5**. 162), und zuletzt Fisher (J. Chem. Soc. **33**.) als ein Dichlorid betrachteten. Diese Lösung wird nur durch Sieden vollständig entfärbt. Wenn man sie mit einer grossen Menge Wasser verdünnt, so trübt sie sich und scheidet ein wasserhaltiges Mangansuperoxyd ab (Forchhammer), welches identisch mit dem Dioxyd ist, wie auch immer die Zusammensetzung des in der Salzsäure gelösten Oxydes gewesen sein mag.

Der Verf. hat das Studium dieser Reactionen wieder aufgenommen, und zwar sowohl vom thermischen, als auch vom chemischen Gesichtspunkte aus. Das Ergebniss derselben war, dass hier immer Gleichgewichtserscheinungen auftreten, welche von den relativen Mengen des Wassers, der Salzsäure und des Chlors abhängig sind. Sie zeigen, dass die

Bildung der braunen Verbindung nicht nur durch Gegenwart von Chlor und Mangan, sondern auch von einem grossen Ueberschusse von Salzsäure bedingt ist.

Einwirkung von Chlor auf Manganchlorür. Eine concentrirte Lösung dieses Salzes, welches ungefähr MnCl + 11HO enthält, wurde mit Chlor in einer Chloratmosphäre gesättigt; sie löst davon bei 12° nur 2,0 g pro Liter, d. h. etwa halb so viel als Wasser (4,0 g) und etwa fast ebenso viel als conc. Chlormagnesiumlösung (2,3 g). Die Aequivalentverhältnisse in dieser Flüssigkeit waren nahezu 145 MnCl : Cl.

Bei einem anderen Versuche, welcher bei 19° unter sehr lange fortgesetzter Chloreinleitung ausgeführt wurde, so dass das Wasser bereits eine Zersetzung zu erleiden begann, löste 1 l derselben Manganchlorürlösung 3,5 g (80 MnCl : Cl). Die bei diesem Versuche entwickelte Wärme war für die drei ersten Viertel grösser als für das letztere; berechnet man dieselbe auf 35,5 g Chlor, so beträgt sie im Anfange +2,2 cal, am Ende +3,3 cal, Werthe, welche von derselben Ordnung sind, wie diejenigen, durch welche die Lösung von Chlor in reinem Wasser ausgedrückt wird (+1,5 ohne chemische Wirkung und bis 3,7 g mit Bildung von Oxysäure des Chlors). Diese Thatsachen sind der Hypothese von der Bildung eines einfachen Mangandichlorides wenig günstig.

Die obige Flüssigkeit schied bald etwas Mangandioxyd aus, während sie zu gleicher Zeit aus dem in dem Gefässe enthaltenen Chlor eine gewisse Menge absorbirte, und diese doppelte Reaction dauerte nach einem Monate noch fort; indess erreichte das Absorptionsverhältniss zwischen dem successive absorbirten Chlor und dem Manganchlorür noch nicht 1 : 55. Man kann diese langsame und begrenzte Reaction verstehen, wenn man bedenkt, dass die Metallsalze in Lösung durch das Wasser theilweise zersetzt werden; das Manganchlorür scheidet unter dieser Bedingung ein wenig Manganoxydul aus, welches fähig ist, durch die Oxysäuren des Chlors höher oxydirt zu werden; aber die Bildung der Salzsäure, welche mit der der Oxysäuren gleichzeitig verläuft, hält die Reaction bei einem bestimmten Punkte an, weil jene im umgekehrten Sinne das Mangandioxyd zu lösen strebt. Wenn diese Anschauung die richtige ist, so muss die Bildung von Mangandioxyd mit der Verdünnung der Flüssigkeit zunehmen, denn hierdurch wird die Menge des zersetzten Manganchlorürs grösser. In der That bildete sich innerhalb einer mit Chlor gesättigten concentrirten Lösung von Manganchlorür, nachdem man dieselbe mit ihrem 9fachen Volumen Wasser verdünnt hatte, ein reichlicher Niederschlag von Mangandioxyd, dessen Menge eine gewisse Zeit lang zunahm. Dasselbe trat ein, als man eine conc. Manganchlorürlösung mit ihrem zehnfachen Volumen Chlorwasser mischte. Das Verhältniss war hier 5 MnCl : Cl. Nach Ablauf von 2 Monaten fand sich in der verdünnten Flüssigkeit noch Manganchlorür und freies Chlor, welche mit der entstandenen Salzsäure und dem niedergeschlagenen Dioxyde nebeneinander existirten. Hieraus ersieht man, dass sich ein bestimmter Gleichgewichtszustand gebildet hatte.

Einwirkung von Salzsäure auf Mangandioxyd. Natürliches Mangandioxyd wurde mit sehr verdünnter Salzsäure gewaschen und bei sehr gelinder Wärme getrocknet; dasselbe löste sich in conc. Salzsäure vollkommen auf. Hiervon wurden 0,100 g in 10 ccm einer wässerigen Salzsäure suspendirt, welche 0,160 g HCl, d. h. etwas weniger, als zur Lösung des Dioxydes nöthig war, enthielt. Es entwickelte sich schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlor unter Entstehen einer braunen Lösung, allein die Reaction blieb sehr unvollkommen. Als man dieselben Substanzen 5 Stunden lang in einer geschlossenen Röhre auf 100° erhitzte, war die Reaction viel weiter fortgeschritten, ohne indess ihr Ende erreicht zu haben. Nach dem Abkühlen regenerirte die Lösung allmälig etwas Mangandioxyd, welches an den Wänden der Röhre sich ansetzte. Diese Abscheidung dauerte mehrere Tage. Dasselbe Zurückgehen wurde in einer anderen Röhre beobachtet, in welcher man einen geringen Ueberschuss von Dioxyd 5 Stunden lang mit dreiprocentiger Salzsäure auf 200° erhitzt hatte; man sieht hieraus, dass die Gleichgewichtsgrenzen, welche diese Reactionen charakterisiren, sich mit der Temperatur ändern, was sich sowohl aus der zunehmenden Zersetzung des Manganchlorürs unter dem Einflusse des Wassers, als auch aus der zunehmenden Dissociation des Salzsäurehydrates erklärt.

Einwirkung von Chlor auf Manganchlorür und Salzsäure. Eine conc. Lösung des Salzes (MnCl + 11HO) wurde ungefähr mit ihrem ganzen Voumen conc. Salzsäure (30 p. c.) gemischt und ein Chlorstrom hindurchgeleitet, die Flüssigkeit bräunte sich sofort, schied aber keinen Niederschlag ab, selbst nicht nach 3 Monaten. Bei 19° in einer Chloratmosphäre gesättigt, enthielt sie 5,9 g Chlor im Liter. Wurden dieselben Lösungen, bevor sie gemischt wurden, zuvor je mit ihrem 10fachen Volumen Wasser verdünnt und nach dem Mischen bei 14° mit Chlor gesättigt, so absorbirte 1 l des Gemenges 5,35 g Chlor, ohne dass hierbei eine Färbung oder ein Niederschlag auftrat; aber nach Verlauf einiger Wochen hatte sich eine deutlich wahrnehmbare Menge Mangandioxyd ausgeschieden, welches fest an den Wänden des Ballons haftete. Man sieht hieraus, dass das Mangandioxyd sich in sehr verdünnten Flüssigkeiten, selbst bei einem grossen Ueberschusse von Salzsäure bilden kann:

$$(Cl + 3HCl + 2,7 MnCl + 370 H_2O_2).$$

Doch kehren wir zu den concentrirten Lösungen zurück. Die Löslichkeit des Chlors (5,9 g im Liter) ist hier drei Mal so gross als beim Manganchlorür (2,0); die entwickelte Wärme ist ebenfalls viel grösser. Mit einer Lösung, welche MnCl + 11 HO enthielt und mit $^1/_3$ ihres Volumens concentrirter Salzsäure (30 p. c.) vermischt wurde, fand man:

Erster Antheil des gelösten Chlors	1,57 g	entw. für 35,5 g abs. Chlors	. .	+4,6 cal
Zweiter „ „ „	0,51 „	„ „ „ „ „	. .	+3,2 „
Dritter „ „ „	0,24 „	„ „ „ „ „	. .	+3,3 „

Die erste Zahl ist doppelt so gross als die Wärme, welche durch Auflösung des Chlors in Manganchlorür entwickelt wird (2,2). Die folgenden Absorptionen geben geringere Wärmeentwickelungen, welche unter einander nahezu gleich sind. Es scheint demnach, dass die erste Einwirkung des Chlors auf mit concentrirter Salzsäure gemischte Manganchlorürlösung eine eigenthümliche Verbindung erzeugt, welche sich bei Abwesenheit von Salzsäure nicht bildet; es ist dies ein wahres perchlorirtes Manganchlorhydrat, welches ohne Zweifel von dem in einer früheren Mittheilung erwähnten Wasserstoffperchloride derivirt, und welches durch die Formeln

$$HCl_3 + nMnCl \text{ oder } Mn_2Cl_4 + nHCl$$

auszudrücken ist.

Einer Verbindung dieser Art sind die bei der Darstellung des Chlors auftretenden eigenthümlichen Erscheinungen zuzuschreiben. Denn wenn dieselbe dissociirt wird, so enthält die Flüssigkeit immer freies Chlor, welches sich entwickelt, sobald seine Menge diejenige Grenze überschreitet, welche durch den Dissociationsgrad der Verbindung selbst bestimmt ist. Die Dissociation nimmt mit der Temperatur zu, was aus dem Zurückgehen der heissen Lösungen beim Abkühlen folgt. Aber letzteres ist nur möglich, weil das Chlor in geschlossenen Röhren in der Flüssigkeit bleibt. Wird es abgeführt, wie bei der gewöhnlichen Darstellung des Chlors, so tritt nicht nur kein Zurückgehen ein, sondern das anfängliche Gleichgewicht kann auch nicht fortbestehen, und die Zersetzung des perchlorirten Chlorhydrates geht ununterbrochen fort bis zum Ende.

Nachdem hierdurch der Einfluss der Temperatur aufgeklärt ist, so bleibt noch der des Wassers, nämlich die Abscheidung von Dioxyd durch Verbindung, zu erklären. Diese Wirkung ist zum Theil durch eine partielle Abscheidung von Manganoxydul und freier Salzsäure infolge der Einwirkung des Wassers auf das Manganchlorür bedingt, zum grösseren Theile aber resultirt sie aus den verschiedenen Zuständen, in denen sich die Salzsäure innerhalb mehr oder weniger verdünnter Lösungen befindet. Verdünnte Lösungen enthalten kaum etwas anderes als mit Wasser gesättigte Salzsäurehydrate, welche infolge dessen eine grössere Menge Energie verloren haben, als das in den concentrirten Flüssigkeiten enthaltene Salzsäureanhydrid; die Differenz ist der Art, dass, wenn keine secundären Erscheinungen einträten, das Chlor das Manganchlorür vollständig in Mangandioxyd umwandeln müsste, denn

$$MnCl \text{ verdünnt} + 2HO + Cl \text{ Gas} = MnO_2 + 2HCl \text{ verd. entw. } 3{,}7 \text{ cal.}$$

In der That verläuft auch die allgemeine Reaction nach dieser Gleichung. Allein sie wird doch nicht total wegen der Bildung des perchlorirten Manganchlorhydrates und wegen der dabei auftretenden Hülfswärme (+4,6 cal). Diese Verbindung entsteht demnach nothwendig, aber da sie dissociirt wird, bildet sie sich nur bis zu einer gewissen Grenze, welche von den relativen Mengen der Composanten und der Temperatur abhängt; hieraus bildet sich das oben charakterisirte Gleichgewicht. Dieses ist der Zustand verdünnter Lösungen. In concentrirten Flüssigkeiten dagegen, welche eine hinreichende Menge von Säure, die nicht mit Wasser gesättigt ist, enthalten, kann sich kein Mangandioxyd bilden, weil die Reaction dieses Körpers auf das Salzsäureanhydrid Wärme entwickelt:

$$MnO_2 + HCl \text{ Gas} = MnCl \text{ wasserfrei} + Cl \text{ Gas} + 2HO \text{ Gas} : \ldots\ldots 12{,}9 \text{ cal.}$$

Diese Schlussfolgerung gilt auch für conc. Salzsäure, weil hier eine gewisse Menge Salzsäure mit dem Wasser nicht zu einem beständigen Hydrate verbunden ist und weil diese Menge noch +10 bis +12 cal entwickeln kann, wie früher gezeigt worden ist; eine Wärmemenge, die fähig ist, die der umgekehrten Reaction entsprechenden 3,7 cal vollständig zu compensiren. (C. r. **91.** 251—56. [2.*] August.)

3. Anorganische Chemie.

A. Butleroff, Ueber *Polyverbindungen in der Mineralchemie.* Theoretische Betrachtungen über die möglichen Molecular-Constitutionen von $KJO_3.HJO_3$, $KJO_3.2HJO_3$, Ag_3JO_5, $Ag_2H_3JO_6$, $Na_2H_3JO_6$, $Ba_5(JO_6)_2$, $Ag_4J_2O_9$, $Zn_4J_2O_{11}$, $Al_2Be_2Si_2O_9$, $Al_2Ca_2Si_2O_{11}$, $Bi_2H_2N_2O$[illegible], Bi_2HNO_6, $Na_4W_3O_{11}$, $Na_4W_5O_{17}$, $Na_6Mo_7O_{24}$, $Na_{10}W_{12}O_{41}$, $H_8SiW_{10}O_{36}$, $H_8SiW_{12}O_{42}$, $Sn_5H_2O_{11}$. (Z. rusk. chim. obsč. **12.** 37—47. Febr. 1880. [27. Dec. 1879.] Petersburg.)

Em. Schöne, Ueber die *Beobachtungen in der atmosphärischen Luft mit Thalliumpapier.* (Ber. Chem. Ges. **13**. 1508—14. 20. Sept. [12.* Juli.] Berlin.)

Em. Schöne, Ueber die *Beweise, welche man für die Anwesenheit des Ozons in der atmosphärischen Luft angeführt hat.* Der Vf. unterwirft die Beweise, welche von verschiedenen Seiten für die Existenz des atmosphärischen Ozons angeführt worden sind, einer kurzen Kritik. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1503—8. 20. Sept. [17. Juli.] Carlsbad.)

F. Bellamy, *Secundäre Reaction zwischen Schwefelwasserstoff und Natriumhyposulfit.* Wenn man eine Lösung von zweifach schwefligsaurem Natrium mit löslichem Schwefel kocht, um Natriumhyposulfit darzustellen, so bemerkt man nichts Aussergewöhnliches; die filtrirte Flüssigkeit scheidet bald Krystalle des genannten Salzes aus und bleibt bis zum Ende klar. Mit unlöslichem Schwefel aber beobachtet man während des Siedens einen starken Geruch nach Schwefelwasserstoff; mitunter wird auch die Flüssigkeit trübe; nach dem Sieden entwickelt die Lösung noch fortdauernd Schwefelwasserstoff, trübt sich mehr und mehr, wird milchig und scheidet zugleich mit Krystallen von Hyposulfit eine beträchtliche Menge weissen Schwefel aus. Der lösliche und unlösliche Schwefel, welcher zu diesem Versuche diente, wurde durch Behandlung von Schwefelblumen mit Schwefelkohlenstoff erhalten. Erhitzt man unlöslichen Schwefel mit Natriumsulfit, so löst er sich darin in grösserer Menge als löslicher Schwefel. Man kann dieses Resultat nicht etwa auf eine feinere Vertheilung der Schwefelblumen zurückführen, denn als man krystallisirten Schwefel sorgfältig zu höchst feinem Pulver zerrieb, dessen Körnchen unter dem Mikroskope nicht grösser erschienen, als die der Schwefelblumen, so war das Resultat das gleiche. (C. r. **91**. 330. [9.*] Aug.)

T. Takamatsu und **W. Smith**, Ueber *Pentathionsäure.* (Journ. Chem. Soc. **37**. 592 bis 609; C.-Bl. 1880. 530.)

Victor Meyer, Ueber die *Dichte des Chlors.* Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Dichte des Chlors bei höheren Temperaturen (1,63) zu klein ist. Der Verf. fand jetzt bei ähnlichen Erhitzungsverhältnissen wie für das Jod die Dichte 2,05. Die Ursachen jener Abweichung aufzufinden, ist bis jetzt nicht gelungen. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1721 bis 1723. 20. Sept. [5. Aug.] Zürich.)

Armand Bertrand und **Et. Finot**, Ueber die *Reaction des Antimonchlorides auf Schwefelkohlenstoff.* Nach Klein tritt hierbei eine lebhafte Reaction ein, wobei Kohlenstofftetrachlorid, Antimontrichlorid und Schwefel entsteht. Die Verff. haben beobachtet, dass das Auftreten der letzteren beiden Körper in Wirklichkeit nur die Folge einer secundären Reaction ist, indem sich in der Wärme das Antimonsulfochlorid, welches zuerst entsteht, zersetzt. Kühlt man den Ballon, in welchem man die Reaction vornimmt, ab, so gesteht das Ganze zu Krystallen, welche alle Eigenschaften des Antimonsulfochlorides besitzen; erhitzt man aber gelinde, so beobachtet man, wie Klein angegeben, das Auftreten von Antimontrichlorid, Schwefel und Kohlenstofftetrachlorid. Das Antimonchlorid reagirt also auf Schwefelkohlenstoff nach der Gleichung:

$$2\,SbCl_5 + CS_2 = 2\,SbCl_3S + CCl_4;$$
$$2\,SbCl_3S = 2\,SbCl_3 + 2\,S.$$

(Bull. Par. **34**. 201. 5. Sept. Par. Soc. Chim. 46.)

Henry Leffmann, *Zersetzung von Wasserdampf durch Magnesium als Vorlesungsversuch.* Man biegt etwa einen Meter Magnesiumband mehrfach zusammen und schiebt es in eine Röhre von böhmischem Glase ein. Das hintere Ende derselben wird mit einer mit Wasser gefüllten Retorte verbunden und das vordere Ende zur Spitze ausgezogen. Man erhitzt die Retorte, bis der Wasserdampf alle Luft ausgetrieben und die Röhre bis zur Spitze so erhitzt hat, so dass keine Condensation von Wasser innerhalb derselben mehr stattfindet. Wenn man dann die Röhre von aussen stark erhitzt, so beginnt das Magnesium zu brennen, und an Stelle des Wasserdampfes strömt Wasserstoff aus der Röhre, den man leicht entzünden kann. (Chem. N. **42**. 118. 3. Sept. Philadelphia.)

H. Chapman Jones, Ueber *Natriumpolysulfide.* 1. Thl.: *Natriumpentasulfid.* (Journ. Chem. Soc. **37**. 461—68. Juni u. Juli; Ber. Chem. Ges. **13**. 1500—3. 20. Sept.)

Robert Otto und **G. Gäbler**, Vergleichende Untersuchung einiger Sorten von *Magnesia carbonica* für den arzneilichen Gebrauch. (Arch. Pharm. [3.] **17**. 96—99. 24. Aug. Braunschweig.)

P. T. Cleve, Ueber das *Thulium.* Wie der Vf. im vor. J. gezeigt hat, enthält das sogen. Erbin drei Erden mit Absorptionsspectren, deren Radicale er Thulium, Erbium, Holmium genannt hat; das Oxyd des letzteren hat sich als identisch mit der Erde X von Soret aber nicht identisch mit dem Phillipin von Delafontaine erwiesen. Das Thulin, welches sich in den Fractionen zwischen dem Ytterbin und dem wahren Erbin findet, ist sehr schwer zu isoliren, besonders weil der Gehalt der rohen Erden daran ein sehr geringer ist. Nichts desto weniger gelang es dem Vf., soviel davon in völlig reinem Zustande zu gewinnen, dass er die Existenz desselben ausser Zweifel setzen konnte. Das Thulin ist weiss, und sein Salz farblos wie das des Ytterbins, aber die Lösungen desselben geben

zwei Absorptionslinien im Spectrum, welche man in dem des reinen Erbin nicht findet, nämlich eine Linie im Roth ($\lambda = 6840$) sehr stark, und eine im Blau ($\lambda = 4645$), sehr breit in concentrirten Lösungen, welche reich an Thulin sind. Das Moleculargewicht der an Thulin reichsten Fraction, welche bis jetzt erhalten werden konnte, betrug 129,6 (RO); aber diese Fraction enthielt noch eine kleine Menge Erbin, welche das Moleculargewicht um 0,2 vermindern konnte. Da aber auch eine gewisse nicht genau zu bestimmende Menge Ytterbin darin vorhanden war, so darf die Zahl 129,8 als ein Maximum angesehen werden. Das Atomgewicht des Thuliums ist höchstens 170,7 wenn man für sein Oxyd die Formel Tm_2O_3 annimmt. Ein Gemenge von Ytterbin und Erbin, dessen Moleculargewicht (RO) 129,6 wäre, müsste stark roth sein, und seine Lösungen müssten die Absorptionslinien des Erbins sehr deutlich zeigen, was aber bei diesem Präparate durchaus nicht der Fall war. Was aber noch sicherer die Existenz des Thuliums beweist, das sind die spectroskopischen Beobachtungen von Talen, welche weiter unten (S. 664 u. 665) mitgetheilt sind. (C. r. **91**. 328—29. [9.*] Aug.)

P. T. Cleve, Ueber das *Erbin*. Das wahre Erbin, welches durch sein Absorptionsspectrum und seine schöne rothe Farbe charakterisirt ist, hat endlich nach einer langen und mühevollen Arbeit in reinem Zustande gewonnen werden können. Die Methode, deren sich der Vf. hierzu bedient hat, besteht in der partiellen Zersetzung der Nitrate durch Hitze. Das reinste Erbin, welches erhalten werden konnte, zeigt immer noch Spuren von Absorptionslinien des Thulins und Holmins (Y); eine absolute Trennung gelang nicht. Alle diese höchst geringen Spuren konnten keinen Einfluss auf das Atomgewicht ausüben. Die durch partielle Zersetzung aus dem Nickel erhaltene Erde wurde in 4 Fractionen getheilt und das Moleculargewicht der beiden äussersten Fractionen bestimmt. Die erste ergab für das Metall: 166,25, die letzte 166,21 und 166. Diese Zahl differirt nur um etwa 7 Einheiten von dem Atomgewichte des Ytterbiums 173. Das Erbiumoxyd ist ein schönes rosarothes Pulver, welche Farbe es auch nach dem Glühen bewahrt, es löst sich langsam in Säuren, wenn diese nicht zu concentrirt sind. Sein spec. Gew. ist nach einer Bestimmung von Petterson 8,64, und seine Salze besitzen ebenfalls eine intensiv rothe Färbung. Nitrat, $Er_2(NO_3)_6 + 10H_2O$, grosse Krystalle, unveränderlich an der Luft: Sulfat krystallisirt mit $8H_2O$; Kaliumdoppelsulfat $Er_2K_2 4(SO_4) + 4H_2O$; sehr löslich in kaltem Wasser. Entsprechendes Ammoniaksalz, $Er_2(NH_4)_2,4SO_4 + 8H_2O$, ebenfalls löslich; Selenit, $Er_2O_3.4SeO_2 + 5H_2O$, erscheint als krystallinischer Niederschlag beim Zusatze von Alkohol zu einer gemengten Lösung von seleniger Säure und Erbiumhydrat; Oxalat, $Er_2(C_2O_4)_3 + 9H_2O$, rothe hygroskopische Krystalle; Formiat, rothes, kaum krystallinisches Pulver, wasserfrei, löst sich langsam in Wasser. Die Lösung hinterlässt beim Verdampfen über Schwefelsäure eine zähe klebrige Masse; überlässt man die Lösung aber der freiwilligen Verdunstung an der Luft, so erhält man schöne rothe Krystalle eines wasserhaltigen Salzes: $Er_2(CHO_2) + 4H_2O$: Platindoppelcyanid, $Er_2Pt_3(CN)_{12} + 21H_2O$, krystallisirt wie das Yttriumsalz in rothen Prismen mit violettem und grünem Metallreflexe. — Die Zusammensetzung des Selenits und der Doppelsulfate von Kalium und Ammonium, sowie auch die Wassermenge, welche das einfache Sulfat enthält, beweisen, dass das Erbiumoxyd Er_2O_3 geschrieben werden muss. (C. r. **91**. 381. [16.*] Aug.)

G. A. Prochazka, Ueber *wahrscheinliches Vorkommen von Norwegium in amerikanischem Blei*. Bei der Untersuchung eines amerikanischen Bleis, welches verhältnissmässig grosse Mengen von Kupfer und Nickel enthielt, wurde das Wismuth in der gewöhnlichen Weise durch überschüssiges Natriumcarbonat gefällt aus Cyankaliumlösung der 5. Gruppe. In dem alkalischen Filtrate erzeugt H_2S einen rothbraunen Niederschlag, welcher nicht mit dem Sulfide eines der bekannten Metalle übereinstimmte. Er war leicht löslich in Salpetersäure. Aus dieser Lösung wurde durch Wasser ein basisches Salz gefällt. Kaliumcarbonat erzeugte darin einen Niederschlag, welcher im Ueberschusse des Fällungsmittels in der Wärme löslich war. Durch Schwefelwasserstoff wurde wieder das ursprüngliche Sulfid aus der alkalischen Lösung hergestellt. Die Quantität desselben war sehr gering, ungefähr 1 mg aus 200 g Blei. Das genannte Verhalten entspricht demjenigen, welches Dahll für das Norwegium angiebt. Das Blei stammte aus Erzen von verschiedenen Fundorten, es ist aber nicht unwahrscheinlich, dass ein Zusammenhang zwischen Kupfer, Nickel und Norwegium statt hat. (J. Amer. Chem. Soc.; Chem. N. **42**. 76 und 77. 13. August.)

J. L. Soret, Ueber die *Absorptionsspectren der Metalle der Yttriumgruppe*. Das Untersuchungsmaterial hat Vf. von Marignac erhalten. Die Beobachtungen erstrecken sich auf die 4 Metalle, welche ein charakteristisches Absorptionsspectrum haben. Der Vf. giebt zu seinen Mittheilungen eine Abbildung, welche wir auf einer der nächsten Figurentafeln reproduciren werden.

1. *Erbium*. Dem, was über das Spectrum dieses Elementes früher gesagt wurde, ist nur noch wenig hinzuzufügen. Eine aufmerksame Untersuchung führte zu dem Ergebniss, dass aus der Liste der Linien, welche diesem Elemente früher zugeschrieben wurden, eine im Roth ($\lambda = 683,7$) und 3 andere ($\lambda = 640,5$; 536,3; 485,5) gestrichen werden müssen. Jene erste gehört dem Thulium, die 3 letzteren dem Holmium an. Andererseits muss man

die Linien, welche bis jetzt noch nicht angegeben worden sind, hinzufügen: eine sehr schwache und schwer zu unterscheidende im Blau (λ = 468) und eine andere schmale aber leicht zu erkennende im Indigo (λ = 442).

2. *Holmium.* (*Erde X.*) — Der Vf. glaubt, dass die Existenz eines Metalles, welches das Erbium fast immer begleitet und welches er vorläufig X genannt hat, hinreichend bewiesen ist. Delafontaine hat es zuerst für identisch mit dem Phillipium gehalten, durch neue Untersuchungen aber erkannt, dass beide doch verschieden sind, und dass besonders das Phillipium kein Absorptionsspectrum giebt. Die Untersuchung des Erbiumspectrums führte Cleve zur Auffindung des Holmium, dessen Identität mit dem Metalle X er später erkannt hat. Der Vf. sieht davon ab, diesem von ihm entdeckten Metalle einen neuen Namen zu geben und adoptirt, wie auch Marignac bereits gethan, den von Cleve angeführten Namen Holmium. Folgende Liste enthält die für das Holmium charakteristischen Absorptionslinien:

Farbe	Wellenlänge	Bemerkung	Farbe	Wellenlänge	Bemerkung
Roth	804	sehr stark	Violet	414,5	
„	753	schwach (neu)	Ultraviolet	389—387	Vergleiche d. Abbild.
„	640,4	sehr charakteristisch	„	368—360	Vergleiche d. Abbild.
Gelbgrün	536,3	sehr charakteristisch	„	347—353	Vergleiche d. Abbild.
Blaugrün	485,5	Bisher dem Erbium zugeschrieben	„	340—336	Vergleiche d. Abbild.
Blau (?)	474,5	schwach	„	332,5	Vergleiche d. Abbild.
Indigo	453—449	coincidirt mit einer Linie des Erbiums	„	327	
			„	270—240	breit
„	430	zweifelhaft	„	219,5	coincidirt mit 25 Cd.

Bei den zahlreichen Producten, welche geprüft wurden, verhielten sich alle diese Linien auf dieselbe Weise; sie wurden zu gleicher Zeit stärker oder schwächer, je nach dem Gehalte der Lösungen. Sie bilden eine gut bestimmte Gruppe, vollkommen verschieden von der der Erbiumlinien. Diese Thatsachen, welche durch die Beobachtungen von Cleve, Lecoq de Boisbaudran und Delafontaine bestätigt sind, setzen die Existenz des Holmium ausser Zweifel.

3. *Erde* Y_β (Marignac), *Samarium* (Lecoq de B.), *Decipium* (?) (Delafontaine). Das Samarium ist ohne Zweifel identisch mit dem Metalle, welches Marignac vorläufig mit dem Namen Y_β bezeichnet hat und wahrscheinlich auch mit dem Decipium von Delafontaine. Der Vf. bestätigt die Genauigkeit der Beschreibung des Spectrums, welche Lecoq de B. gegeben hat. Der violette und ultraviolette Theil findet sich auf der Abbildung. Man sieht darin:

a. In Violet: eine auch von Lecoq de B. beobachtete Bande (λ = 419—414), welche zwei Intensitätsmaxima zu besitzen scheint.

b. Eine schmälere Bande, etwas weniger brechbar als h (λ = 408—406); sie ist leicht zu unterscheiden.

c. Eine Bande von ausserordentlicher Intensität, etwas weniger brechbar als H, sehr charakteristisch, sie coincidirt mit der Bande, welche der Vf. früher sowohl beim Erbium, als auch bei dem aus dem Cerit gewonnenen Didym angezeigt hat. Es erscheint ihm jetzt gewiss, dass diese drei Producte eine kleine Menge der neuen Erde enthalten und dadurch die obigen Linien gegeben haben.

d. Eine Linie, welche früher dem Didym zugeschrieben wurde, aber gleichfalls der neuen Erde angehört. Ihre Mitte fällt zwischen die beiden ersten der 4 Hauptlinien M des Sonnenspectrums. Sie erstreckt sich ungefähr von 376—372, ist sehr stark, aber weniger sichtbar als vorige.

e. Eine Linie, 364—360, ein wenig vor N, an Ausdehnung und Intensität der vorigen sehr ähnlich.

f. Eine Linie, deren Mitte mit der Sonnenlinie O coincidirt, sie ist weniger leicht zu beobachten, weil das Spectrum in dieser Gegend schon zu schwach ist.

4. *Didym.* — Oben wurde erwähnt, dass die beiden Linien, welche der Vf. früher dem Didym zugeschrieben hatte, in Wahrheit dem vorigen Metalle angehören. Er fügt hinzu, dass er die Abwesenheit dieser beiden Linien in sorgfältig gereinigten Didymlösungen constatirt hat. So reduciren sich in Violet und Ultraviolet die Linien des Didyms auf eine feine Linie dicht neben G (λ = 427,5), eine breite Bande zwischen N und O, welche zwei Intensitätsmaxima besitzt (λ = 353 und λ = 348), endlich auf die blässere Linie (λ = 330,5 —328,5) ein wenig vor Q. (C. r. **91**. 378—381. [9.*] Aug.)

Rob. Thalen, Ueber die *Spectren des Ytterbium und Erbium.* Der Vf. hat im Jahre 1873 das Spectrum des Elementes, welches damals Erbium genannt wurde studirt, das dazu benutzte Chlorür war von Höglund behufs der Atomgewichtsbestimmung dargestellt. Im Jahre 1878 hat Marignac bekanntlich gezeigt, dass die sogenannte Erbiumerde in Wahrheit ein Gemenge zweier verschiedenen Erden ist: einer weissen, Ytterbin, und einer rosafarbenen Erbin genannt. Letztere zeigt deutliche Absorptionsbanden. Eine neue Untersuchung des Spectrums dieser beiden Körper erschien daher geboten und für das Ytterbin wurde dieselbe bereits im Jahre 1879 von Lecoq de Boisbaudran ausgeführt (**79.** 480.) Indem er den Inductionsfunken auf wässriges Ytterbiumchlorid, von Marignac dargestellt, einwirken liess, fand er, dass das Spectrum des Ytterbium hauptsächlich aus Banden besteht, welche zwischen den Sonnenlinien D und F liegen und fast alle von roth zu violet schattirt sind. Nun aber bestehen nach der allgemeinen Annahme die Spectren der einfachen Körper nicht aus verwaschenen Banden, sondern sind vollkommen scharf. Man ist daher veranlasst, zu glauben, dass der Inductionsfunken, welchen Lecoq de Boisbaudran angewandt hat, nicht genügend kräftig war, und dass demnach das von ihm beobachtete Spectrum entweder einem Chlorid oder Oxyd des Elementes, nicht aber letzterem selbst angehört.

Der Vf. theilt die Resultate mit, welche er erhielt, indem er Ytterbiumchlorid, von Nilson dargestellt, der spectroskopischen Untersuchung unterwarf. Hierbei ergab sich, dass nicht allein das Ytterbin-Spectrum ein Linienspectrum ist, sondern dass diese Linien auch mit wenigen Ausnahmen identisch mit denjenigen sind, welche er früher dem von Höglund dargestellten Erbium zuschrieb.

Hiernach ist es nun interessant, zu erfahren, welches das Emissionsspectrum des wirklichen Erbins sei, und Vf. unterwarf deshalb Erbiumchlorid, von Cleve dargestellt, der Beobachtung. Aber die Linien waren im Allgemeinen sehr schwach; es fanden sich darunter nur drei, welche auch in dem oben erwähnten Spectrum des Erbins von Höglund vorkommen. Alle anderen sind völlig neu. Vf. bemerkt dabei, dass das benutzte Präparat nicht völlig rein, sondern mit etwas Ytterbium gemischt war, was aus der Gegenwart der Linie 6221 hervorgeht.

Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität
			1. Ytterbium.				
6463,0 . .	5	5944,0 . .	4	5476,0 . .	1	5279,0 . .	4
6274,0 . .	5	5836,0 . .	3	5447,5 . .	4	5257,0 . .	4
6221,0 . .	1	5818,0 . .	3	5431,5 . .	4	4993,5 . .	4
6159,5 . .	4	5770,0 . .	4	5352,0 . .	1	4935,0 . .	3
6151,5 . .	4	5718,5 . .	4	5346,5 . .	2	4785,5 . .	2
6004,0 . .	3	5651,0 . .	4	5345,0 . .	2	4725,0 . .	2
5990,0 . .	4	5587,5 . .	4	5334,0 . .	1	4575,5 . .	4
5983,5 . .	3	5555,5 . .	1	5300,0 . .	4	4518,0 . .	4
			2. Erbium.				
6076,0 . .	4	5485,0 . .	4	4951,0 . .	2	4674,0 . .	2
5881,0 . .	4	5343,5 . .	3	4899,0 . .	2	4605,5 . .	2
5871,0 . .	4	5256,0 . .	2	4871,5 . .	3	4500,5 . .	3
5826,0 . .	2	5217,0 . .	3	4830,0 . .	4	4419,0 . .	4
5762,0 . .	3	5188,0 . .	3	4819,0 . .	3	4252,5 . .	4
5756,0 . .	4	5164,0 . .	4	4794,5 . .	4		

Fast alle Linien von der Intensität 5 und 6, deren Zahl für jedes Element mehr als 30 beträgt, sind in der obigen Tabelle weggelassen. (C. r. **91.** 326—28. [2.*] August.)

R. Thalen, Ueber das *Spectrum des Thuliums.* Bei diesen Untersuchungen wurden 2 concentrirte Lösungen des Nitrates benutzt, von denen die eine, rosa, als reich an Erbium, die andere, farblose, als reich an Thulium bezeichnet war (Cleve); indem er die beiden Absorptionslinien verglich, fand Vf., dass die meisten Linien, was ihre mittelsten Stellungen betrifft, für beide Spectren identisch waren, während sie an Intensität und Breite variirten. So beobachtet man im Thuliumspectrum, wo alle Linien viel schwächer und viel schmäler waren als die entsprechenden im Erbiumspectrum, zwei sehr breite Linien von beträchtlicher Intensität. Die schwärzeste Bande, schon in der ersten Mittheilung von Cleve über diesen Gegenstand angekündigt, liegt zwischen dnn Linien C u. B, und zwar nahe an B ($\lambda = 6840$), wenn die Lösung verdünnt war; ist sie concentrirt, so erstreckt sie sich über B und rückt fast bis Linie a ($\lambda = 6800—7070$); diese Bande zeichnet sich unter sonst gleichen Umständen dadurch aus, dass sie ihre Dunkelheit vollkommen

behält, selbst wenn man die Dispersion des Spectroskopes bedeutend vermehrt, die andere Bande, im Blau gelegen ($\lambda = 4650$), ist sehr breit und ziemlich dunkel in schwachen Spectroskopen, während sie bei zunehmender Dispersion verblasst. Diese beiden Banden, und besonders die erstere, müssen nach des Vf's. Ansicht dem Thulium zugeschrieben werden. Was die anderen Banden betrifft, welche sämmtlich dem Erbium angehören, so sieht Vf. von Mittheilung der Messungen zur Zeit ab. Wie man weiss, ändert sich das Aussehen der Absorptionslinien sehr, sowohl mit der Grösse der Concentration und der Dicke der absorbirten Flüssigkeitsschicht, als auch mit der Dispersion des Spectroskopes. Zur Erzeugung des Emissionsspectrums wurden das reinste Chlorerbium und Chlorthulium benutzt, welches Cleve bis dahin erhalten hatte. Glüht man in einer nicht leuchtenden Gasflamme eine kleine Boraxprobe, welche mit einer Lösung von Chlorerbium oder Chlorthulium befeuchtet ist, so leuchtet die Probe mit ziemlich intensivem Lichte, dessen Spectren im allgemeinen aus den hellen Linien besteht, welche schon von Bhar beobachtet sind. Vergleicht man aber die Spectren beider Chloride genau, so findet man in gewisser Hinsicht beträchtliche Unterschiede. Zunächst zeigt das Spectrum des Thulins 2 neue Banden, deren eine, sehr breite und intensive, genau mit der schwarzen Absorptionsbande im Roth des oben erwähnten Spectrums zusammenfällt, während die andere, im Blau gelegene ($\lambda = 4760$) keine entsprechende Absorptionsbande hat. Andererseits konnte man keine Spur einer hellen Linie ($\lambda = 4650$) sehen, welche der oben erwähnten Absorptionsbande entspricht, obgleich diese helle Bande ziemlich intensiv in dem Irradiationsspectrum des Erbiums auftritt. Aus diesem Grunde kann man in Zweifel ziehen, ob die schwarze Bande ($\lambda = 4560$) wirklich dem Thulium angehört oder nicht. Indess, wenn man auch nur die rothe Bande ($\lambda = 6840$) als dem Thulium eigen annimmt, so folgt daraus, dass dieses Metall, ebenso wie Erbium und Didym, die sehr bemerkenswerthe Eigenschaft besitzt, ein Emissionsspectrum zu geben.

In dem durch den Inductionsfunken erzeugten hellen Spectrum endlich hat der Verf. mehrere helle Linien gefunden, welche dem Ytterbin angehören, und von Zeit zu Zeit konnten auch einige Linien des Erbiums gesehen werden, welche aber nur eine momentane Dauer hatten. Ausserdem zeigten sich mehr als 50 Linien, welche dem wirklichen Thulium zugeschrieben werden müssen. Diese sind fast alle von geringer Intensität, allein sie genügen nach des Verf's. Ansicht, um das Thulium als einen bestimmten Körper zu charakterisiren. Folgende Wellenlänge wurde mit einem Flintglasprisma von 60° beobachtet:

Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität
5961,5 . .	6	5033,5 . .	3	4481,0 . .	5	4204,0 . .	5
5896,0 . .	2	4733,0 . .	6	4386,5 . .	4	4187,5 . .	5
5675,0 . .	4	4615,0 . .	5	4359,5 . .	4	4106,5 . .	6
5305,7 . .	2	4522,0 . .	4	4241,5 . .	5	4093,0 . .	6

Aus diesen Spectroskopbeobachtungen zieht Vf. den Schluss, dass das Thulium in der That ein neues Element ist, obgleich es den Chemikern noch nicht gelungen ist, dasselbe von den beiden anderen Elementen Ytterbium und Erbium zu trennen. (C. r. **91.** 376 bis 378. [16.*] Aug.)

A. Mengeot, *Darstellung von krystallisirtem Chromsesquichlorid mit grüner Farbe.* Lässt man Salzsäure auf eine Lösung von Kaliumdichromat einwirken, so färbt sich die Flüssigkeit allmälig dunkler und nach einigen Tagen ist sie schwarzbraun geworden. Während der ganzen Zeit entwickelt sie deutlich Chlor und schliesst man das Glas, so lässt sich auch die grüne Farbe des Gases beobachten. Lässt man diese Flüssigkeit langsam und freiwillig verdampfen, so findet man nach längerer Zeit (10 Monate) beim Decantiren am Boden des Gefässes schöne dunkelviolette Krystalle von Chromsesquichlorid, Cr_2Cl_3, unter denen sich einzelne grüne finden. Die Einwirkung der Salzsäure auf das Salz drückt Vf. durch folgende Formel aus:

$$KO_{12}CrO_3 + 7HCl = 3Cl + Cr_2Cl_3 + 7HO + KCl;$$

bei dieser Reaction muss sich aber etwas Chromchlorür bilden, denn das Sesquichlorid ist unter gewöhnlichen Umständen unlöslich, sobald es aber mit Spuren (nach Peligot 0,0001) von Chlorür gemischt ist, so wird es in Wasser löslich. Dieses löslich gemachte Sesquichlorid scheidet sich dann in Form von Krystallen aus. Das auffallende aber hierbei ist die Entstehung des grünen Salzes. Nach den Angaben, welche man in den Lehrbüchern findet, bilden sich grüne Chromsalze nur bei 100°; sie krystallisiren nicht und gehen allmälig in die violette Modification über. Hier hat indess die Bildung des grünen Salzes bei gewöhnlicher Temperatur stattgefunden, und nach mehr als 2 Jahren hatte es unver-

ändert seine Gestalt und Farbe bewahrt. Es waren sehr kleine, in Wasser lösliche Krystalle, welche alle bekannten Reactionen der Chromsalze zeigten. (C. r. **91**. 389 bis 390 [16.*] August.)

V. H. Veley, Ueber *höhere Oxyde des Mangans*. (Journ. Chem. Soc. **37**. 581—92: C.-Bl. 1880. 546.)

J. Garnier, Ueber ein *neues Verfahren zur Darstellung hämmerbaren Nickels*. Das reine Nickel enthält, wenn geschmolzen und ausgegossen, in der Regel einen mehr oder weniger grosse Menge von Sauerstoff eingeschlossen und ist infolge dessen brüchig. Um diese nachtheilige Einwirkung des Sauerstoffes zu verhüten, muss man dem Nickelbade eine Substanz zufügen, welche nicht nur den Sauerstoff begierig anzieht, sondern auch eine grosse Affinität für das Nickel selbst besitzt, damit es sich gut in der Masse vertheile: endlich darf diese Substanz nicht selbst das Nickel brüchig machen. Dass wirklich der Sauerstoff die Ursache der Brüchigkeit ist, geht daraus hervor, dass das Metall, wenn man es in einer reducirenden Atmosphäre affinirt, ausserordentlich hämmerbar wird; dagegen wenn man es wieder in Berührung mit der Luft schmilzt, eine solche Sprödigkeit annimmt dass man es unter dem Hammer pulvern kann. Diese Thatsache veranlasste den Vf. im Jahre 1876 dem Nickel metallisches Mangan hinzuzufügen, was man auch bei der Fabrication des Stahles thut. Das Mangan wurde wegen seines niedrigen Preises gewählt, doch bedarf es nicht der Erwähnung, dass auch andere leicht oxydirbare Metalle zu diesem Zwecke verwandt werden können. In der That verbessert Mangan die Eigenschaften des Nickels, aber wie alle leicht brennbaren Metalle verschwindet es während des Umschmelzens und das Nickel wird wieder brüchig. Der Vf. wandte hiernach bei seinen weiteren Versuchen Phosphor an, welcher nicht nur beim Umschmelzen nicht verschwindet, sondern auch bei gleichem Gewichte eine weit grössere Menge von Sauerstoff absorbirt als irgend ein Metall im Stande ist. Während nämlich eine Gewichtseinheit Phosphor 1,25—1,50 Sauerstoff verbraucht, so entzieht eine Gewichtseinheit Mangan nur 0,30, Zink 0,25, Magnesium 0,66 Sauerstoff etc. Ausserdem ertheilt der Phosphor dem Nickel auch noch gewisse Eigenschaften, die dasselbe zu verschiedenen Zwecken verwendbar machen, ähnlich wie Kohlenstoff dem Eisen; ein Gehalt bis zu $^3/_{1000}$ Phosphor macht Nickel weich und hämmerbar, ein höherer Gehalt steigert die Härte auf Kosten der Hämmerbarkeit. Eines derjenigen Mittel, welches Vf. benutzte, um den Phosphor dem Nickel zu incorporiren besteht darin, dass man dem Nickelbade in geeigneter Menge Phosphornickel zusetzt, welches ungefähr 6 p. c. Nickel enthält. Dieses wurde erhalten durch Schmelzen eines Gemenges von phosphorsaurem Kalk, Kieselerde, Kohle und Nickel; diese an Phosphor reiche Verbindung ist weiss, hart und brüchig, Nickel, welches 0,025 Phosphor enthielt, konnte ohne Schwierigkeit in der Kälte zu Blättchen von 0,05 mm Dicke ausgewalzt werden. Beim Legiren mit Kupfer verhält sich Phosphornickel weit günstiger als das reine Nickel, die Gussstücke werden weit reiner und gleichmässiger. Der Phosphor macht es auch möglich das Nickel mit Eisen in allen Verhältnissen zu legiren und immer weiche und hämmerbare Producte zu erhalten. (C. r. **91**. 331—33. [9.*] Aug.)

D. Klein, Ueber die *Wolframborsäure*. Wenn man der Lösung eines alkalischen Wolframiates bei Siedehitze Borsäure zusetzt, so wird keine Wolframsäure niedergeschlagen: es entstehen Borate und ein Borwolframiat. Wolframsaures Natron insbesondere giebt folgende Reaction:

$$12Na_2O,WO_3 + 28BO_3H_3 = 5Na_2O,12WO_3 + 7(N_2O,2BO_3) + 42H_2O.$$

Das Kaliumsalz giebt eine analoge Reaction. Ueber die Zusammensetzung der in diesen Salze erhaltenen Säure theilt Vf. verschiedene Versuche mit. (C. r. **91**. 415—18. [23.* Aug. Paris, Würtz's Labor.)

D. Klein, Ueber die *Bordeciwolframsäure und deren Natronsalze*. Durch Lösen von Wolframsäure in einer siedenden Boraxlösung erhielt man ein Salz von der Formel:

$$2Na_2O,2H_2O,10WoO_3,Bo_2O_3 + 11H_2O.$$

Dasselbe reagirt schwach sauer. Durch Zusatz von Natron konnte noch ein anderes schwer krystallisirbares Salz erhalten werden. (C. r. **91**. 474—75. [6.*] Sept.)

D. Klein, Ueber die *Borduodeciwolframsäure*, $Bo_5O_{10}KH_4 + 2H_2O$. Versetzt man in kleinen Portionen allmälig mit einem grossen Ueberschusse von Wolframsäurehydrat und lässt mehrere Stunden lang kochen, wobei man Sorge zu tragen hat, das verdampfte Wasser immer wieder zu ersetzen; so scheidet sich nachher aus der filtrirten Flüssigkeit während der Abkühlung Borsäurehydrat und später nach weiterer Concentration ein in feinen Nadeln krystallisirtes Salz aus, welches man durch Waschen mit Alkohol und wiederholte Krystallisation reinigt. Es gleicht in seinem Aeusseren sehr dem wolframborsauren Kalium. Bei der Analyse ergab sich die Zusammensetzung:

$$2K_2O,P_2O_3,12WoO_3,2H_2O + 15Aq.$$

Es wurde ferner noch das Salz

$$4K_2O, B_2O_3, 12WoO_3 + 21 Aq$$

gewonnen. (C. r. 91. 495—498. [13.] September.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Inversion des Zuckers durch Kohlensäure und über einige Eigenschaften des Invertzuckers von E. O. v. Lippmann. Nach Malaguti (Journ. de Pharm. [2.] 21. 447) erleiden Zuckerlösungen in Berührung mit Kohlensäure keine Veränderung; nach Lund (Ber. Chem. Ges. 11. 277) werden Zuckerlösungen beim Erwärmen in einer Atmosphäre von Kohlensäure sehr langsam invertirt.

Der Zucker, welcher zu des Vfs. Versuchen diente, wurde durch wiederholtes Fällen einer Raffinadelösung mit starkem Alkohole dargestellt; er hinterliess beim Verbrennen keine wägbare Asche und übte keinerlei reducirende Wirkung aus; eine Normallösung desselben zeigte am Polarisationsapparate 100°. Mehrere Gramm dieses Zuckers wurden fein gepulvert, bei 105° bis zum constanten Gewichte getrocknet und hierauf auf den Boden eines Glaskölbchens gebracht, in dessen Hals sofort eine kleine U-förmige Röhre mittels Paraffin luftdicht befestigt wurde; sodann leitete man durch einen dünnen Gummischlauch, der schon vorher in geeigneter Weise durch die U-Röhre durchgezogen worden war, einen Strom reiner, trockner Kohlensäure in das Kölbchen. Die Kohlensäure wurde durch Erhitzen trocknen, krystallisirten doppeltkohlensauren Kalis erzeugt und ging vor ihrer Benutzung noch durch zwei mit Stückchen Aetzkalk gefüllte Röhren. Nach 10 Minuten wurde der Kohlensäurestrom unterbrochen, der Gummischlauch herausgezogen und in das U-Röhrchen etwas Quecksilber gegossen, so dass der Luftzutritt völlig abgeschnitten war. Zwei solche Kölbchen wurden, das eine 4, das andere 6 Monate aufbewahrt; beim Oeffnen zeigte der Zucker keinerlei Veränderung, und es konnte weder auf irgend eine Weise ein Gehalt an Invertzucker nachgewiesen werden, noch zeigte sich die Polarisation im Geringsten vermindert.

Ganz anders gestaltet sich die Einwirkung von Kohlensäure bei Gegenwart von Wasser. Reines Wasser wurde stark aufgekocht, in einem verschlossenen Kolben vollkommen wieder abgekühlt und bei Zimmertemperatur (17° C.) mit reiner Kohlensäure gesättigt; hierauf wurde darin die berechnete, zur Hervorbringung einer Drehung von + 100° nöthige Menge Zucker aufgelöst. Es empfiehlt sich, den Zucker in grösseren Stückchen einzulegen und die Lösung desselben durch vorsichtiges Umschwenken zu beschleunigen, da beim Einbringen von Zucker in Pulverform sich häufig Gasbläschen zeigen, und so ein Theil der absorbirten Kohlensäure wieder entweicht; die Polarisation der Flüssigkeit wurde controlirt, sobald aller Zucker vollkommen gelöst war, und stimmte mit der erwarteten genau überein. Nach Bunsen's gasometrischen Tabellen absorbirt ein Liter Wasser bei 16,6° C. 0,9692 g Kohlensäure, oder rund 1 g; da nun 1 l Wasser sein doppeltes Gewicht, d. i. 2000 g Zucker zu lösen vermag, so ergiebt sich das Verhältniss der gelöst gehaltenen Gewichte, Kohlensäure und Zucker, wie 1 : 2000.

Schon nach kurzer Zeit war beim Oeffnen eines der Kölbchen, (welche so wie die oben erwähnten verschlossen und aufbewahrt wurden) eine Verminderung der Polarisation zu bemerken; in den nächsten Wochen fiel die Drehung stetig, obwohl nicht in geradem Verhältnisse zur Zeit, und hatte nach etwa 100 Tagen Null erreicht. Im folgenden Zeitabschnitte nahm die Linksdrehung langsam zu, und als das letzte Kölbchen nach 150 Tagen geöffnet wurde, zeigte die darin enthaltene Lösung eine Drehung von —44,2°. Vor der Polarisation wurde jedesmal die absorbirte Kohlensäure ausgetrieben was durch längeres Stehen des mit einem Baumwollpfropf verschlossenen Gefässes in einem warmen Raume, oder besser durch Einleiten eines trockenen Luftstromes geschehen kann. Es braucht nicht erwähnt zu werden, dass auch alle Reactionen der Lösung vollkommen mit denen des reinen Invertzuckers übereinstimmten.

Die invertirende Kraft der Kohlensäure kann durch Anwendung starken Druckes oder erhöhter Temperatur bedeutend gesteigert werden. Zuckerpulver wurde in dünnwandige Glaskügelchen eingeschmolzen und diese in leere Sodawasserflaschen, sogenannte Syphons, gebracht, welche sodann in bekannter Weise gefüllt und verschlossen wurden.* Durch starkes Schütteln gelingt es leicht, die Kügelchen zu zerbrechen; der Zucker löst sich auf und ist in der Kälte binnen 2—3 Wochen, oft sogar in noch kürzerer Zeit, gänzlich invertirt. Erwärmt man aber eine solche Flasche 20—30 Minuten auf 100°, so tritt schon in dieser Zeit vollständige Inversion ein. Wurde das Wasser nicht unter Druck mit Kohlensäure gesättigt, so ist hierzu eine viel längere Zeitdauer erforderlich; noch langsamer und unvollständiger erfolgt die Inversion, wenn eine Zuckerlösung, sei es bei höheren oder niedrigeren Temperaturen, nur mit einer Atmosphäre von Kohlensäure in Berührung steht, wie dies auch Lund bei seinem oben erwähnten Versuche fand.

* Eine besondere Untersuchung zeigte, dass das zur Füllung verwendete Wasser neben Kohlensäure keine andere Säure enthielt.

Die angeführten Versuche zeigen, dass unter blosser Benutzung von Kohlensäure sich mit Leichtigkeit reine Lösungen von Invertzucker gewinnen lassen; diese Methode besitzt vor der sonst gebräuchlichen den Vorzug, dass sie die Inversion bewirkt, ohne die Mithülfe einer löslichen Säure, die später wieder entfernt werden muss, zu beanspruchen, — und, nöthigenfalls auch ohne eine Steigerung der Temperatur zu fordern.

Im Besitze dieser reinen Lösungen lag es nahe, einige *Eigenschaften des Invertzuckers*, über die verschiedene streitige Angaben vorliegen, von Neuem zu untersuchen; besonders musste sich die Aufmerksamkeit der Bestimmung seiner optischen Constanten und seiner chemischen Natur zuwenden. Für die Grösse der Drehung, die eine + 100° polarisirende Rohrzuckerlösung nach völliger Inversion zeigt, sind ziemlich abweichende Zahlenwerthe angegeben worden; Biot fand —38°, Maumene —42°, Tuchschmid bei 0° C. —44,16°, Casamajor bei 0° C. —44°. Biot wurde auch zur Annahme gedrängt, dass die Natur der invertirenden Säure Einfluss auf die Rotation ausübe, denn er fand dieselbe bei der Inversion durch Salzsäure —38°, durch Schwefelsäure —39,8°, durch Salpetersäure —38,7°. Auch ist es nicht gleichgültig, welches Alkali zur Neutralisation der Säure benutzt wird; schon Dubrunfaut empfiehlt dazu die Soda, weil bei Anwendung von Magnesium- oder Calciumsalzen die Drehung zu gering befunden werde, und Casamajor hat erst jüngst diese Angaben bestätigt. Bei Anwendung einer auf kaltem Wege durch Kohlensäure invertirten + 100° polarisirenden Zuckerlösung wurde die Drehung bei 0°C. in 4 Versuchen —44,20, —44,20, —44,15, —44,20, also im Mittel —44,19 beobachtet; diese Zahl ist frei von den durch die oben erwähnten Einflüsse sonst verursachten Differenzen.

Erwärmt man eine solche Invertzuckerlösung, so sinkt, wie bekannt, die Linksdrehung bei steigender Temperatur; während sie nach Dubrunfaut bei 90°C., nach Tuchschmid bei 87,3°C., nach Ricketts bei 91,7°C., nach Casamajor bei 88°C. gleich Null wird, wurde im vorliegenden Falle das Verschwinden der Drehung bei 87,8° beobachtet. Bei weiterem Erhitzen tritt Rechtsdrehung auf, die sehr rasch zunimmt, und bei etwa 100°C. scheint eine der Drehung bei 0° C. entgegengesetzte, von +44° erreicht zu sein, wie dies auch bereits Mategczek in seiner ausgezeichneten Arbeit über die optischen Constanten einiger Zuckerarten angab. Es sind aber die Beobachtungen bei so hohen Temperaturen infolge von Schichtenbildung im Polarisationsrohre sehr erschwert u. können unmöglich verlässliche und übereinstimmende Zahlen liefern.

Als specifische Drehung fand Dubrunfaut beim Invertzucker α_j = —26,65° bei 14°C., —13,33° bei 52°C., 0° bei 90°C.; Horsin-Déon giebt die Zahl α_D = —21,52°; Tuchschmid stellte für eine wässerige Lösung von der Concentration 17,21, bei 0°C., α_D = —27,9° fest und gab die Formel $[\alpha_D]_t = -(27{,}9 - 0{,}32\,t)$ an, aus der sich die specifische Drehung bei jeder beliebigen Temperatur t berechnen lässt. An einer wie oben durch Kohlensäure invertirten Lösung wurden bei derselben Concentration folgende Werthe beobachtet:

Temperatur	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°C.
α_D beobachtet	—27,9	—24,5	—21,4	—18,0	—15,2	—12,0	—8,5	—5,8	—2,[illegible]
α_D nach Tuchschmid's Formel berechnet	—27,9	—24,7	—21,5	—18,3	—15,1	—11,9	—8,7	—5,5	—2,3

Berücksichtigt man die unvermeidlichen Beobachtungsfehler, so ist die Uebereinstimmung mit den Werthen, die sich aus der Tuchschmid'schen Formel ergeben, eine sehr gute.

In alkoholischer Lösung konnte das Verschwinden der Linksdrehung des Invertzuckers, welches schon Jodin richtig erkannte, leicht beobachtet werden; beim Erwärmen der alkoholischen Lösung tritt Rechtsdrehung ein, die ziemlich rasch zunimmt, doch sind die Schwierigkeiten genauer Beobachtungen noch grösser, als bei wässerigen Lösungen. Nach Sickel zeigte eine Lösung von 10 ccm Invertzucker, die, mit Wasser auf 50 ccm verdünnt —5° drehte, bei Zusatz von 20, 40, 60 und 80 Volumprocenten Alkohol nur mehr Drehungen von —4,2°, —3,2°, —2,3° und —1,4°; Horsin-Déon fand in Alkohol von 50 p. c. α_D = —12,29 und in absolutem Alkohole α_D = 0. Durch Kalk wird die Linksdrehung des Invertzuckers stark vermindert; Bleiessig ruft, wie auch Gill angab, eine starke Rechtsdrehung hervor, was bei der Untersuchung invertzuckerhaltiger Rohrzucker wohl zu beachten wäre. Auch die jüngst publicirte Angabe Meissl's, dass 1 Theil Invertzucker bei 20°C. die Drehung von 0,34 Thln. Zucker aufhebe, stimmt mit des Vfs. Beobachtungen, welche die Zahl 0,32 ergeben, fast genau überein.

Was die Zusammensetzung des Invertzuckers betrifft, so hat bekanntlich zuerst Dubrunfaut denselben als ein Gemisch gleicher Theile Glykose und Lävulose erwiesen und zugleich die Trennung dieser beiden Zuckerarten mittels ihrer Kalkverbindungen gelehrt; nach seiner von Schützenberger verbesserten Vorschrift löst man 10 g Invertzucker in 40 g Eiswasser, giebt 6 g eiskalte Kalkmilch zu und rührt gut durch; die Mischung erstarrt sehr rasch; man trennt durch kräftiges Abpressen den festen Lävulosekalk vom flüssigen Calciumglykosat, löst, resp. suspendirt diese Verbindung in Wasser, zersetzt sie durch Kohlensäure und erhält so die reinen Zuckerarten. Diese Angaben, welche von vielen späteren Forschern bestätigt worden sind, ist aber Maumené in einer langen Reihe von Arbeiten auf das Bestimmteste entgegengetreten.

Es ist dem Vf. aber ebenso wenig wie vielen anderen Chemikern gelungen, selbst bei genauer

Befolgung der Angaben M's., dieselben Resultate wie dieser zu erhalten. Das Ergebniss bei der Zerlegung des Invertzuckers war stets nur Glykose und Lävulose, mit allen ihren charakteristischen Eigenschaften. Welche besonderen Regeln man etwa einhalten muss, um zu den von M. angeführten Erscheinungen zu gelangen, hat Verf. nicht zu ermitteln vermocht. (Z. d. V. f. R.-Z.-Ind. 17. 812—16. August.)

Zur Nachweisung und zur Bestimmung des Kohlenoxydes in der Luft und im Blute, von J. v. Fodor. A. *Qualitative Prüfung.* Um dasselbe im Blute nachzuweisen, braucht man durchaus kein Spectroskop, empfindlicher als dieses ist die Farbenprüfung des mit Ammonsulfid geschüttelten Blutes durch das Auge. Schüttelt man gewöhnliches und kohlenoxydhaltiges Blut im Probirgläschen mit Ammonsulfid und betrachtet beide im durchfallenden Lichte, so sieht man das letztere Blut roth, das erstere aber violet gefärbt. Dieser Farbenunterschied ist noch wahrzunehmen, wenn das Blut mit 0,5 p. m. Kohlenoxyd enthaltender Luft in einer 10 l fassenden Flasche in Contact gestanden hat, oder wenn durch das Blut 10 bis 12 l Luft von besagtem Kohlenoxydgehalte aspirirt worden sind. Auch im Blute eines Thieres, welches am ersten Tage 1,2, dann zwei Tage hindurch 0,6 p. m. Kohlenoxyd geathmet hatte, war das reinere Roth im Vergleiche zu gewöhnlichem Blute deutlich zu erkennen.

Aeusserst empfindlich gegen CO ist neutrale Chlorpalladiumlösung, welche man darstellt, indem man das käufliche Salz in Chlorwasserstoffsäure löst und unter wiederholter Anfeuchtung mit destillirtem Wasser bei gelinder Wärme trocknet, hieraus extrahirt man mit wenig Wasser das lösliche $PdCl_2$ und verdünnt die Lösung weiter. Zum Nachweise bringt man das kohlenoxydhaltige Blut in einen kleinen Kolben, durch dessen doppelt durchbohrten Stöpsel 2 Glasrohre gehen. Das eine reicht bis in den Boden der Flasche und dient zur Einleitung der Luft, deren eventuelles Kohlenoxyd durch vorgelegte Palladiumchlorürlösung ausgeschlossen wird. Die andere Glasröhre führt vom Halse des Kolbens durch essigsaures Blei, dann durch diluirte Schwefelsäure zu 1 bis 2 U-förmigen Röhren mit je 4 Kugeln, welche Palladiumchlorürlösung enthalten. Der Kolben wird auf ein Wasserbad gesetzt und das Blut darin $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde lang auf 90—95° C. erwärmt erhalten. Während des Erwärmens und häufigeren Aufschüttelns des Kolbeninhaltes lässt man durch den ganzen Apparat einen möglichst langsamen Luftstrom aspiriren. Sowie sich das Blut zu verfärben beginnt, spaltet sich das Kohlenoxydhämaglobin und wird das Kohlenoxydgas frei; gleichzeitig erscheint an der Oberfläche der Palladiumchlorürlösung der schwarze Palladiumniederschlag. Frisches Blut gab nicht die geringste Spur eines Niederschlages.

Diese Methode ist äusserst empfindlich; noch 0,1 ccm CO kann durch dieselbe nachgewiesen werden. Das Blut ist auch ein Mittel, die geringsten Mengen von CO aus der Luft zu absorbiren. Schüttelte man 10 ccm Blut und 50 ccm destillirtes Wasser in einer 6 l haltenden Flasche wiederholt — 5 bis 7 Mal — mit kohlenoxydhaltender Luft und prüfte das Blut dann wie oben angegeben, so konnten noch 0,05 p. m. CO, d. h. 1 Vol. CO auf 20,000 Vol. Luft nachgewiesen werden. Für gewöhnlich kann man das Kohlenoxyd in der Luft jedoch am bequemsten mittels Palladiumchlorür-Papier nachweisen.

Feines Filtrirpapier wird in neutrale Palladiumchlorürlösung getaucht, die auf 100 ccm Wasser ca. 0,2 mg $PdCl_2$ enthält. Das getrocknete Papier ist leicht bräunlich gefärbt und schneidet man daraus Streifen von der Form und Grösse des gebräuchlichen Ozonpapieres. Jetzt füllt man eine 10 l haltige Flasche mit einem Handblasebalge mit der zu prüfenden Luft. Am Boden der Flasche befinden sich schon einige Cubikcentimeter reines Wasser; hierauf wird das an einem Platindrahte befestigte und vorher mit destillirtem Wasser befeuchtete Reagenzpapier in die Flasche gebracht u. diese verkorkt. Eine Luft mit 0,5 p. m. CO verursacht bereits nach etlichen Minuten ein schwarzes glänzendes Häutchen an der Oberfläche des Reagenzpapieres; dasselbe tritt in einer Luft mit 0,1 p. m. nach 2 bis 4 Stunden, bei 0,05 p. m. CO nach 12 bis 24 Stunden auf. Wird das Papier aus der Flasche genommen und getrocknet, so zeigt es eine schwarzgraue Farbe; hat aber die untersuchte Luft kein Kohlenoxyd enthalten, so ist die Farbe unverändert geblieben. Die unveränderte Farbe des Reagenzpapieres deutet also auf Reinheit der Luft; ist es braun oder schwarz geworden, so zeigt dies auf Kohlenoxyd *, und ist in diesem Falle eine weitere genaue Untersuchung anzustellen. —

B. *Quantitative Bestimmung.* — Das Palladiumchlorür absorbirt das Kohlenoxyd sehr vollständig. Wird die kohlenoxydhaltige Luft etwa mit einer Schnelligkeit von 150—200 ccm in der Stunde durch den Absorptionsapparat geleitet, so absorbirt die erste Kugel desselben gewöhnlich alles CO, die zweite Kugel zeigt nur Spuren einer Bräunung. Die Formel der chemischen Einwirkung ist folgende:

$$PdCl_2 + CO + H_2O = Pd + 2ClH + CO_2.$$

Filtrirt man das ausgeschiedene Palladium ab, wäscht es aus und löst es in Königswasser, so kann man die Menge desselben und damit auch die des Kohlenoxydes durch Jodkalium in folgender Weise bestimmen: Von reinem Jodkalium werden 1,486 g zu 1 l destillirtem Wasser gelöst. Die verdünnte saure Palla-

* Vorausgesetzt, dass nicht Ammoniak oder Schwefelwasserstoff gegenwärtig gewesen.

diumlösung wird im Wasserbade erwärmt und dann aus einer Glashahnbürette Jodkali so lange zugesetzt, als sich eine merkliche braune Wolke bildet. Unter Umschütteln und Erwärmen scheidet sich schwarzes Palladiumjodid ab und die Flüssigkeit klärt sich. Nun wird neuerdings Jodkali tropfenweise zugesetzt, so lange die Wolkenbildung noch erkannt wird. Ist das nicht mehr der Fall, so wird ein wenig auf ein reines angefeuchtetes Filter gegossen und in einem Probirröhrchen aufgefangen. Wird in letzterem durch einen Tropfen Jodkali noch eine starke Trübung erzeugt, so kann der ursprünglichen Lösung noch mehr Jodkali zugesetzt werden. Den Inhalt der Eprouvette und die vom Filter mit etwas destillirtem Wasser abgespülten Massen erstatte man der Lösung zurück. Nachdem erwärmt und aufgeschüttelt worden, filtrirt man neuerdings etliche Cubikcentimeter in ein Probirrohr und prüft mit einem Tropfen Jodkali. War jetzt die Trübung nur gering, so dürfen blos 1 bis 2 Tropfen Jodkali der ursprünglichen Lösung zugesetzt werden, die dann auf dieselbe Art von Neuem geprüft wird. Auf diese Weise ist der letzte Jodkalitropfen, welcher noch eine Trübung und welcher keine mehr gab, leicht zu finden; ersterer bildet die Grenze des verbrauchten Jodkali. Die Schlussprobe kann dadurch empfindlicher gemacht werden, dass man etwas mehr filtrirt und den Eintritt oder das Ausbleiben der Bräunung auf einer weissen Unterlage prüft. Jedem Cubikcentimeter verbrauchter Jodkalilösung entspricht 0,1 ccm Kohlenoxyd.

Bringt man nun das Luftquantum, welches die gefundene Kohlenoxydmenge enthielt, oder die Blutmenge, aus der das gefundene Kohlenoxyd ausgetrieben wurde, in Berechnung, so erhält man den relativen Gehalt der Luft oder den absoluten des Blutes an Kohlenoxyd.

Auf Grundlage seiner Versuche und der erhaltenen Resultate zieht Vf. nachstehende hygienische Folgerungen:

1. Ist in der zur Respiration dienenden Atmosphäre ein 1,5 p. m. überschreitender Kohlenoxydgehalt für die Gesundheit gefährlich. 2. Ist derselbe über 0,5 p. m. längere Zeit hindurch eingeathmet, der Gesundheit schädlich. 3. Wird das Kohlenoxyd noch bei einer Verdünnung von 0,04 p. m. in den Organismus aufgenommen; deshalb ist es oberhalb dieser Menge jedenfalls, doch womöglich auch unterhalb ihrer aus der Atmosphäre der Wohnungen auszuschliessen. (Pharmac. Centralh. **37**. 321—322.)

Nachweisung von freier Schwefelsäure im Essig, von Huber. Nach dem Vf. soll man auf einem kleinen, zu einem flachen Schälchen gebogenen Platinbleche einige Tropfen einer gesättigten, ganz neutralen Lösung von molybdänsaurem Ammoniak bis zur Trockne eindampfen, dann ein paar Tropfen des auf Schwefelsäure zu untersuchenden Essigs darauf geben und langsam über einer kleinen Gasflamme erwärmen, aber nur so viel verdunsten lassen, dass die Substanz noch feucht bleibt; entfernt man dann das Platinschälchen von der Flamme und kühlt es durch Daraufblasen ab, so erscheint, im Falle freie Schwefelsäure im Essig vorhanden war, sofort eine deutliche blaue Färbung, welche bei erneutem Erwärmen wieder verschwindet, aber bei neuer Abkühlung sich wieder deutlich zeigt, was sich so lange fortsetzen lässt, als Schwefelsäure vorhanden sei.

Diese Reaction ist von R. Böttger geprüft, aber ganz ungenügend befunden worden, insofern ein jeder Essig, ohne Ausnahme, ob reinster, vollkommen von Schwefelsäure freier Essigsprit, oder reinster Weinessig etc., auf vorstehende Weise geprüft, eine Blaufärbung zu Wege bringt, was insofern erklärlich ist, als das molybdänsaure Ammoniak auch durch geringe Mengen von in fast jedem Essig vorkommendem Weingeiste, Aldehyd etc. nach obigem Verfahren eine Reduction erleidet, resp. zu blauem molybdänsauren Molybdänoxyd wird. Diese Prüfungsmethode dürfte sonach nicht zu empfehlen, noch viel weniger die bekannte, von Mohr empfohlene, sicher zum Ziele führende Methode zu verdrängen im Stande sein. (Jahresber. d. physik. V. z. Frankf. a. M. 1878/79. 14.)

Ueber die Prüfung des Weldonschlammes, von K. Jurisch. Diese wird in der Fabrik von J. Muspratt in Widnes seit dem J. 1878 in folgender Weise ausgeführt. Zur Auflösung des Schlammes benutzt man Doppel-Normalsalzsäure (73 g HCl in 1 l) und eine ziemlich starke neutrale Auflösung von oxalsaurem Ammonium. Man bringt nun 25 ccm Schlamm in eine Literflasche, fügt 30 bis 35 ccm obiger Salzsäure hinzu und digerirt bei 30—60° unter Zusatz von kleinen Mengen der Ammoniumoxalatlösung so lange, als der entstehende Niederschlag von oxalsaurem Calcium sich noch auflöst. Die nach wenigen Minuten erhaltene, schwach gelblich gefärbte Lösung wird mit Lackmus versetzt und dann mit Normalkali titrirt.

Bekanntlich erfordert 1 g MnO_2 $^{146}/_{87}$ g HCl, von welcher $^{73}/_{87}$ g als freies Chlor fortgeht; 1 g MnO bindet $^{73}/_{71}$ und 1 g CaO $^{73}/_{56}$ g HCl. Enthalten nun die 25 ccm Schlamm $x\,MnO_2$, y MnO und zCaO, so beträgt die Gesammtmenge verbrauchter Salzsäure $(^{146}/_{87}x + {}^{73}/_{71}y + {}^{73}/_{56}z)$ g HCl. Angenommen, man habe C Cubikcentimeter der Normalsalzsäure verbraucht, dann ist $0{,}073\,C = {}^{146}/_{87}x + {}^{73}/_{71}y + {}^{73}/_{56}z$. Hat man ausserdem in üblicher Weise gefunden, dass 25 ccm desselben Weldon-Schlammes E Gramm schwefelsaures Eisenoxydulammoniak (Mol. = 392) oxydiren, so ist $x = {}^{87}/_{784}\,E = 0{,}11084\,E$. Aus beiden Gleichungen ergiebt sich der Ausdruck für das Aequivalent der Basis:

$$\frac{^{1}/_{71}y + {}^{1}/_{56}z}{^{1}/_{87}x} = 0{,}784\,\frac{C}{E} - 2.$$

Haben ferner 25 ccm Schlamm, mittels Chlorkalklösung in bekannter Weise oxydirt, T Gramm

schwefelsaures Eisenoxydulammonium gebraucht, so ergiebt sich der Oxydationsgrad durch ($100 E : T$) in Procent des Gesammtmangangehaltes. Da nun y MnO $^{87}/_{71}\, y$ MnO$_2$ liefern, so ergiebt sich die Gleichung: $(x + {}^{87}/_{71}\, y) = {}^{87}/_{784}\, T$.

Setzt man hier den Werth von x ein, so ergiebt sich: $y = {}^{71}/_{784}\,(T - E) = 0{,}09056\,(T - E)$. Durch Einsetzen beider Werthe in die erste Gleichung erhält man:

$$z = {}^{56}/_{1000}\, C - {}^{56}/_{784}\,(T + E) = 0{,}056\, C - 0{,}07143\,(T + E).$$

Die kleine Menge des vorhandenen kohlensauren Calciums ist insofern vernachlässigt, als sie einfach zur Basis gerechnet wird.

Da bei Anwendung von reinem Manganhyperoxyde für je 1 Aeq. Chlor 2 Aeq. Salzsäure erforderlich sind, so bezeichnet F. Jurisch als „Basiszahl" diejenige Zahl, welche angiebt, wie viele Aequivalente Salzsäure man bei Anwendung von Weldon-Schlamm mehr als 2 gebraucht, um 1 Aeq. Chlor zu erzeugen. Die um 2 vermehrte Basiszahl giebt somit die zur Erzeugung von 1 Aeq. Chlor nöthige Menge von Salzsäure an. (Chem. Ind. 1880. **193.**; Pol. J. **237.** 312—13.)

Ueber die Analyse der bei dem Mond'schen Verfahren erhaltenen Schwefellaugen, von K. Jurisch. Man versetzt zunächst 3,2 ccm der Schwefellauge mit essigsaurem Natrium und so viel schwefelsaurem Zink, dass alles H_2CaS_2 und CaS_2 als Schwefelzink gefällt wird, verdünnt auf 200 ccm, filtrirt 100 ccm davon ab und titrirt mit Zehntelnormaljod und Stärke. Die doppelte Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Jod entspricht dem vorhandenen CaS_2O_3. Eine zweite Probe von 3,2 ccm Lauge, direct mit Zehnteljodlösung titrirt, giebt die den sämmtlichen Schwefelverbindungen entsprechende Jodmenge, die Unterschiede beider Proben daher die für H_2CaS_2 und CaS_2 zusammen erforderliche. Man entfärbt nun die Flüssigkeit der zweiten Probe mit einem Tropfen unterschwefligsaurem Natrium, fügt etwas Lackmustinctur hinzu und titrirt mit Zehntelnormalkali. Da bei der Reaction von Jod auf H_2CaS_2 für je 2 Atom gefälltem Schwefel 2 Mol. HJ entstehen, so entspricht 1 ccm Kali 2 ccm der von H_2CaS_2 verbrauchten Jodlösung.

Bezeichnet man nun mit x die Anzahl der Cubikcentimeter Zehnteljod der ersten Probe, mit y die der zweiten und mit z die Anzahl Cubikcentimeter Zehntelkali der dritten Probe, ferner mit A die Anzahl der Gramm Schwefel als CaS_2O_3, mit C die von H_2CaS_2 und mit B die von CaS_2 in 3,2 ccm Schwefellauge, so ergiebt sich, dass:

$A = 0{,}0064 x$	enthalten in	$0{,}0152 x$ Gramm CaS_2O_3
$C = 0{,}0016\,(2z)$	„ „	$0{,}00265\,(2z)$ Gramm H_2CaS_2
$B = 0{,}0032\,(y - 2z - x)$	„ „	$0{,}0052\,(y - 2z - x$ Gramm CaS_2.

Daraus ergiebt sich für die Gesammtmenge des in 3,2 ccm Schwefellauge enthaltenen Schwefels der Ausdruck $S' = A + B + C$ oder:

$$S' = 0{,}0064 x + 0{,}0016\,(2z) + 0{,}0032\,(y - 2z - x) =$$
$$= 0{,}0032\,(x + y - z) \text{ g in 3,2 ccm Lauge, oder } (x + y - z) \text{ g in 1 l,}$$

Begeht man den kleinen Fehler, das spec. Gew. der Lauge gleich 1 zu nehmen, so ergiebt sich der Procentgehalt der Lauge an Gesammtschwefel aus der Proportion $3{,}2 : 0{,}0032\,(x + y - z) = 100 : S'$ und $S' = {}^{1}/_{10}\,(x + y - z)$ p. c. Da das spec. Gew. der Laugen zwischen 1,04 u. 1,1 schwankt, so findet man durch diese Formel den Procentgehalt an Schwefel etwas zu hoch. Dieser Fehler wird dadurch theilweise ausgeglichen, dass die Lauge etwas mehr Schwefel enthält, als der hier angenommenen Formel CaS_2 entspricht, wird aber völlig vermieden, wenn man die so gefundenen Procentzahlen, mit 10 multiplicirt, als Kilogramm im Cubikmeter in Rechnung stellt.

Für den Fabrikanten kommt von dem Gesammtschwefel nur der durch Salzsäure wirklich ausfällbare in Betracht:

$$CaS_2O_3 + 2\,CaS_2 + 6\,HCl = 3\,CaCl_2 + 3\,H_2O + 3\,S_2 \quad \text{und}$$
$$CaS_2O_3 + H_2CaS_2 + 4\,HCl = 2\,CaCl_2 + 3\,H_2O + 2\,S_2.$$

Diesen Formeln entsprechend würde die Schwefellauge bei der Jodprobe für CaS_2O_3 1 Jod, für $2\,CaS_2$ oder H_2CaS_2 aber 4, zusammen also 5 Jod erfordern müssen. Bei einer solchen normalen Schwefellauge verhält sich somit die Anzahl der Cubikcentimeter Jodlösung der ersten Probe zu der Anzahl der Cubikcentimeter Jodlösung der zweiten Probe, oder x zu y, wie 1 zu 5, oder es ist $5x = y$. Zugleich ist $A = {}^{1}/_{2} B + C$.

Wenn die Schwefellauge mehr CaS_2O_3 enthält, als der Formel $2\,CaS_2O_3 + (2\,CaS_2 + H_2CaS_2)$ entspricht, d. h. wenn die Oxydation zu lange gedauert hat, so entweicht auf Zusatz von Salzsäure schweflige Säure, und zwar geht, wie die Formel $CaS_2O_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + SO_2 + S + H_2O$ lehrt, die Hälfte des in dem Ueberschusse an CaS_2O_3 enthaltenen Schwefels in dieser Weise verloren. Die Lauge heisst „überblasen".

Enthält sie dagegen weniger CaS_2O_3, als obiger Formel entspricht, hat also die Oxydation nicht lange genug gedauert, so entweicht auf Zusatz von Salzsäure Schwefelwasserstoffgas; es geht die Hälfte des in dem Ueberschusse an CaS_2 enthaltenen Schwefels und aller in dem Ueberschusse an H_2CaS_2 enthaltene Schwefel als H_2S verloren, wie folgende Formeln veranschaulichen: $CaS_2 + 2\,HCl = CaCl_2 + H_2S + S$ und $H_2CaS_2 + 2\,HCl = CaCl_2 + 2\,H_2S$; die Lauge heisst in diesem Falle „unterblasen".

In der überblasenen Lauge ist ein Ueberschuss von CaS_2O_3 vorhanden, d. h. es ist $A > \frac{1}{2}B + C$ oder $5x > y$. Auf Zusatz von Salzsäure geht die Hälfte dieses Ueberschusses als SO_2 verloren und daher beträgt die wirklich niedergeschlagene Schwefelmenge nur $S'' = (A + B + C) - \frac{1}{2}(A - \frac{1}{2}B - C)$.

Setzt man hier die numerischen Werthe ein, so erhält man:

$$S'' = 0{,}0032\,(x + y - z) - \tfrac{1}{2}\,[0{,}0064x - 0{,}0016\,(2z) - 0{,}0016\,(y - 2z - x)]$$
$$= 0{,}0032\,(x + y - z) - 0{,}0032\,(\tfrac{5}{4}x - \tfrac{1}{4}y) \text{ Gramm.}$$

In diesem Ausdrucke giebt das erste Glied den Procentgehalt der Lauge an S', das zweite Glied die Procentmenge des Verlustes, wie folgende einfache Umformung zeigt: $S'' = \frac{1}{10}(x + y - z) - \frac{1}{40}(5x - y)$ p. c. Die Menge des ausfällbaren Schwefels ist natürlich um so grösser, je kleiner der Unterschied $5x - y$ ist.

Die unterblasene Lauge enthält einen Ueberschuss von CaS_2 und H_2CaS_2, so dass $5x < y$ ist. Jedes Cubikcentimeter Jodlösung als Ueberschuss von y über $5x$ zeigt 0,0016 g Schwefel als H_2CaS_2 oder 0,0032 g als CaS_2 an. Da nun aus der ersteren Verbindung durch Salzsäure aller Schwefel als H_2S ausgetrieben wird, aus der zweiten nur die Hälfte, so zeigen in jedem Falle die $(y - 5x)$ Cubikcentimeter Jodlösung 0,0016 $(y - 5x)$ Gramm Schwefel in Gestalt von basischen Calciumverbindungen als verloren an. Dieser Verlust V, in Procent des Laugengewichtes ausgedrückt, ergiebt sich aus der Proportion $3{,}2 : 0{,}0016\,(y - 5x) = 100 : V$ und $V = \frac{1}{20}(y - 5x)$ p. c. Jedes in der zweiten Probe mehr als $5x$ verbrauchte Cubikcentimeter Jodlösung zeigt also einen Verlust von 0,05 p. c. Schwefel an, so dass die ausfällbare Schwefelmenge $S'' = \frac{1}{10}(x + y - z) - \frac{1}{20}(y - 5x)$ p. c. beträgt.

Diese Formel kann man auch durch folgende Betrachtung ableiten: Wenn $\frac{1}{2}B + C > A$ ist, so geht in dem Ueberschusse der alkalischen Kaliumverbindungen auf Zusatz von Salzsäure die Hälfte des als B vorhandenen Schwefels, und aller als C vorhandene Schwefel als H_2S verloren, d. h. der Verlust beträgt $(\frac{1}{2}B + C - A)$ Gramm Schwefel, die ausfällbare Schwefelmenge beträgt also:

$$S'' = (A + B + C) - (\tfrac{1}{2}B + C - A) \text{ oder}$$
$$S'' = 0{,}0032\,(x + y - z) - 0{,}0032\,(\tfrac{1}{2}y - \tfrac{5}{2}x) \text{ Gramm,}$$
$$= \tfrac{1}{10}\,(x + y - z) - \tfrac{1}{20}\,(y - 5x) \text{ p. c.}$$

Für die Beurtheilung der Laugen ergeben sich somit folgende Regeln: Um den ausfällbaren Schwefel zu finden, multiplicirt man die Anzahl der Cubikcentimeter Jodlösung der ersten Probe mit 5. Ist dieses Product grösser als die Anzahl der Cubikcentimeter Jodlösung der zweiten Probe, so ist die Lauge überblasen; ist es dagegen kleiner, so heisst die Lauge unterblasen. Man zieht dann die kleinere Zahl von der grösseren ab und theilt den Unterschied im ersten Falle durch 40, im zweiten durch 20, und zieht die erhaltene Zahl von der Gesammtmenge des Schwefels ab. (Chem. Ind. 1880. **159.**; Pol. J. **237.** 309—11. Mitte August.)

Inhalt: Bellamy, F., Secundäre Reaction zwischen Schwefelwasserstoff u. Natriumhyposulfit 661. — Belle, C. A., u. F. L. Teed, Best. der Dampfdichte im Barometer-Vacuum 657. — Berthelot, Verbrennungswärme 658. Thermische Untersuchungen über die Darst. des Chlors 658. — Bertrand, Arm., u. Et. Finot, Reaction des Antimonchlorides auf Schwefelkohlenstoff 661. — Brühl, J. W., Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften organischer Körper 657. — Butleroff, A., Polyverbb. in der Mineralchemie 660. — Cleve, P. T., Thulium 661; Erbin 662. — Fodor, J. v., Zur Nachweisung u. zur Best. des Kohlenoxydes in der Luft u. im Blute 669. — Garnier, J., Neues Verf. zur Darst. hämmerb. Nickels 666. — Huber, Nachweisung von freier Schwefelsäure im Essig 670. — Jones, H. Ch., Natriumpolysulfide 661. — Jurisch, K., Prüfung des Weldonschlammes 670; Analyse der bei dem Mond'schen Verfahren erhaltenen Schwefellaugen 671. — Klein, D., Wolframborsäure 666; Borduodeciwolframsäure u. deren Natronsalze 666; Borduodeciwolframsäure $Bo_2O_{10}KH_4 + 2H_2O$. 666. — Kolbe, H., Wie man ein chemisches Lehr- u. Handbuch schreibt? — Leffmann, H., Zersetzung v. Wasserdampf durch Magnesium als Vorlesungsversuch 661. — Lippmann, E. O. v., Inversion des Zuckers durch Kohlensäure u. über einige Eigensch. des Invertzuckers 667. — Mengeot, A., Darst. von krystallisirtem Chromsesquichlorid mit grüner Farbe 665. — Meyer, V., Dichte des Chlors 661. — Müller-Erzbach, W., Volumverhältnisse u. die Verwandtschaft einiger Haloidsalze 657. — Ostwald, W., Chemische Affinitäts-Best. 657. — Otto, Rob., u. G. Gäbler, Vergleichende Untersuchung einiger Sorten von Magnesia carbonica 661. — Prochazka, G. A., Wahrscheinliches Vorkommen von Norwegium in amerikanischen Blei 662. — Schöne, Em., Beobachtungen in der atmosphärischen Luft mit Thalliumpapier 661; Beweise, welche man für die Anwesenheit des Ozons in der atmosphärischen Luft angeführt hat 661. — Schröder, H., Volumconstitution flüssiger Verbb. 657. — Smith, R. A., Geschichte des Wortes Chemie 657. — Soret, Ch., Einfl. der Temperatur auf Vertheilung der Salze in ihren Lösungen 657. — Soret, J. L., Absorptionsspectren der Metalle der Yttriumgruppe 662. — Takamatsu, T., u. W. Smith, Pentathionsäure 661. — Thalén, Rob, Spectren des Ytterbium u. Erbium 664; Spectrum des Thuliums 664. — Veley, V. H., Höhere Oxyde des Mangans 666. —

Redaction: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

№ 43. **Chemisches Central-Blatt.** 27. October 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot, *Thermische Untersuchungen über die basischen Salze und über den Atakamit.* Der Vf. hat einige Beobachtungen über ein basisches Salz, den Atakamit, gemacht, welches durch Association eines Metallchlorides und eines Oxydes gebildet ist und sowohl in der Natur vorkommt, als auch künstlich dargestellt werden kann. Diese Beobachtungen werfen einiges Licht auf die allgemeinen Bedingungen, welche die Bildung und die Reactionen der basischen Salze regeln. Das Material zu seiner Untersuchung hat er von Debray erhalten; es entspricht der Formel CuCl, 3CuO, 4HO. Der Körper kann ohne bemerklichen Verlust an Säure getrocknet werden, allein es bedarf hierzu einer ziemlich hohen Temperatur. Gegen das Ende sublimirt eine Spur von Kupferchlorid, zu gleicher Zeit wird die Masse schwarz, erweicht, wird klebrig und bleibt an den Wänden des Trockengefässes hängen, als wenn sie sich bei dieser Temperatur in geschmolzenes harziges Kupferchlorid und Kupferoxyd gespalten hätte. Der vorsichtig getrocknete Atakamit entspricht der Formel CuCl, 3HO.

Die Bildungswärme des Kupferoxychlorides im wasserfreien, sowie wasserhaltigen Zustande wurde durch Lösen in verdünnter Salzsäure bestimmt:

CuCl, 3CuO, 4HO (222 g) + 4HCl verdünnt . . . . . +16,5 cal
CuCl, 3CuO + 4HCl verdünnt . . . . +27,4 „

Nimmt man andererseits an:

$$\left.\begin{array}{l}\text{CuCl} + \text{Wasser} = \text{CuCl verdünnt} \;\ldots\; +5{,}5\ \text{cal}\\ 3\,\text{CuO} + 3\,\text{HCl verdünnt} \;\ldots\; +7{,}5 \times 3 = 22{,}5\ \text{„}\end{array}\right\} = 28{,}0\ \text{cal},$$

so leitet sich daraus ab:

3CuO + CuCl + 4HO flüssig = CuCl, 3CuO, 4HO . +11,5 cal;

betrachtet man das Wasser als fest, so erhält man +8,6 cal. Diese letztere Zahl variirt zwischen 15 und 100° kaum, die erstere aber wächst mit der Temperatur um eine Grösse, welche der Differenz der spec. Wärme des festen und flüssigen Wassers gleichkommt, nämlich für 4HO: +0,018 t, was für 100°: +1,53 beträgt und die totale Bildungswärme des Atakamits bei 100° auf +13,0 cal erhöht. Diese Zahl +11,5 wurde durch Behandlung des Atakamits mit verdünnter Kalilauge verificirt, wodurch jene in Kupferhydrat verwandelt wird:

3CuO, CuCl, 4HO + KO verdünnt . . . . +0,17 cal.

Wirkt verdünnte Kalilauge unter denselben Bedingungen auf verdünntes Kupferchlorid, so wird +13,7—7,5 = +6,2 cal entwickelt, woraus folgt, dass die Reaction des gelösten Kupferchlorides auf das Kupferoxyd +6,2—0,17 = +6,03 entwickeln muss. Wenn man zu dieser Zahl die Wärme addirt, welche durch die Lösung des wasserfreien Kupferchlorides entwickelt wird, nämlich +5,5, so erhält man wieder: +11,5 cal. Man erkennt hieraus, dass bei der Reaction von gelöstem Kupferchlorid sowohl auf Kali, als auch auf Kupferoxyd nahezu dieselbe Wärmemenge entwickelt wird.

Die Verdrängung des Kalis durch überschüssiges Kupferoxyd in dem Chlorkalium würde also nur die Entwickelung einer geringen supplementären Energie verlangen.

Die Bildung des wasserfreien Kupferchlorides entwickelt nur sehr wenig Wärme:

$$CuCl + 3\,CuO = 3\,CuO, CuCl \quad \ldots\ldots \quad +28{,}0-27{,}4 = +0{,}6.$$

Man begreift hiernach, dass diese Verbindung besonders in der Wärme nur die Eigenschaften eines Gemenges besitzt. Die bemerkenswerthe Stabilität des Atakamits resultirt aus dem Energieverluste, der bei der Verbindung des Wassers mit dem Chlorid und Oxyd eintritt und welcher für die getrennten Verbindungen +11,5 cal, wenn sie dagegen vorher schon verbunden sind, +10,9 cal beträgt. Mit anderen Worten: Das Wasser ist es, welches die näheren Bestandtheile des Oxychlorides zusammenhält. Dieser Umstand gestattet nicht anzunehmen, dass der Atakamit durch Substitution des Metalloxydes für das Hydratwasser im Kupferchlorid entsteht, eine Annahme, welche man ehemals für gewisse basische Salze machte, denn:

$CuCl + 2\,HO$ fest entwickelt	+1,9 cal
$CuCl + 3\,CuO$ entwickelt nur	+0,6 „

Die Bildungswärme des Atakamits ist so beträchtlich, dass sie die Entstehung dieser Verbindung in vielen Fällen erklärt. So muss z. B. überschüssiges Kupferoxydhydrat das Kupferchlorid aus seinen Lösungen fällen, denn die durch diese Fällung entwickelte Wärme beträgt +11,5, also weit mehr, als durch die Lösung des wasserfreien Chlorides entwickelt wird (+5,5). Der Vf. hat sich in der That überzeugt, dass man nur 3 Aeq. Kali zu einer Lösung von 4 Aeq. Kupferchlorid hinzuzusetzen braucht, um das Kupfer vollständig zu fällen und eine neutrale farblose Flüssigkeit zu erhalten; mit 2 Aeq. Kali zu 3 Aeq. Kupferchlorid aber ist die Fällung unvollständig. Folgende Wärmemengen werden bei der fractionirten Fällung des Kupferchlorides entwickelt:

CuCl	(1 Aeq. = 2 l)	$+ \frac{1}{4}$ KO	(1 Aeq. = 2 l)	entw. . . .	+2,24
„	„	$+ \frac{1}{2}$ KO	„	„ . . .	+4,38
„	„	$+ \frac{3}{4}$ KO	„	„ . . .	+6,0
„	„	+ 1 KO	„	„ . . .	+6,2

Man sieht zunächst hieraus, dass die ersten Fractionen mehr Wärme entwickeln als die, welche der Fällung einer äquivalenten Menge Kupferoxyd entsprechen (+2,2 statt +1,5; +4,4 statt +3,1); ferner, dass fast die ganze Wärme schon durch die drei ersten Viertel KO entwickelt wird, welche, wie erwähnt, kein Kupfer mehr in Lösung lassen.

Diese Thatsachen sind von nicht geringer Wichtigkeit für die Analyse, denn sie zeigen, dass ein Metallsalz vollständig gefällt und die Flüssigkeit neutralisirt werden kann, ohne dass eine Aequivalenz zwischen dem alkalischen Fällungsmittel und der Säure des Metallsalzes nöthig wäre, indem eine gewisse Menge des letzten mit in den Niederschlag hineingerissen wird. Zahlreiche andere Metallsalze verhalten sich in analoger Weise.

Zeigen wir endlich, wie die Bildung des Kupferoxychlorides innerhalb einer wässerigen Lösung von Kupferchlorid unter dem Einflusse der Wärme und besonders bei Gegenwart gewisser Salze verständlich wird. Man braucht hierzu einerseits nur die graduelle Verminderung der Bildungswärme des gelösten Kupferchlorides mit der Temperatur, und andererseits die Dissociation der in der Lösung dieses Salzes vorhandenen Kupferchloridhydrate, d. h. die partielle Zersetzung derselben in weniger wasserhaltige, wenn nicht wasserfreie Chloride in Erwägung zu ziehen. Bei der Bildung von verdünntem Kupferchlorid aus Kupferoxyd und verdünnter Salzsäure (15° C.):

$$HCl + 200\,HO + CuO = CuCl + 201\,HO \text{ werden } \quad . \; . \quad +7{,}5 \text{ cal}$$

entwickelt. Diese Wärmemenge ist übrigens für Kupferoxydhydrat und Anhydrid nahezu die gleiche. Bei 100° reducirt sie sich nach den von Marignac gegebenen specifischen Wärmen auf +6,0. Diese Zahlen können auf Lösungen bezogen werden, welche hauptsächlich ein Kupferchloridhydrat, z. B. $CuCl, 2\,HO$ enthalten. Die Bildungswärme einer äquivalenten Menge wasserfreien Kupferchlorides aber, wenn man dessen Abscheidung aus der Lösung durch eine supplementäre Reaction annimmt, würde geringer sein; sie würde sich bei 100° auf +4,0, also für 3 CuCl auf +12,0 reduciren. Diese Zahlen sind nun aber der Art, dass die Zersetzung von 3 Aeq. CuCl in Oxyd und Säure, welche zur Bildung des Atakamids nöthig ist, durch die 13 cal bewirkt werden kann, welche bei 100° durch die Vereinigung der durch diese Zersetzung erzeugten 3 CuO mit $\frac{1}{4}$ Aeq. Kupferchlorid entwickelt werden. Es genügt also, dass irgend eine Bedingung, z. B. eine Erwärmung oder die Gegenwart eines fremden Salzes innerhalb der Flüssigkeit die Dissociation des Kupferchloridhydrates und die Entstehung einer kleinen Menge wasserfreien Chlorides bewirkt, um den Atakamit zu erzeugen.

Diese Erwägungen geben Rechenschaft von dem Umstande, dass durch die Dissociation der Salzhydrate innerhalb ihrer Lösungen, durch die Verminderung der Bildungs-

wärme der gelösten Salze mit der Temperatur, und endlich durch die eigene Bildungswärme der basischen Salze die Zersetzung der Metallsalze durch Wasser innerhalb ihrer Lösung bewirkt werden kann. (C. r. **91.** 449—53. [6.*] Sept.)

Berthelot, *Beiträge zur Geschichte der Aether.* Vor einiger Zeit hat der Vf. die Bildungswärme des gasförmigen Methyläthers bestimmt; zur Vervollständigung der Vergleichung dieses Aethers mit anderen erschien es nützlich, auch die Lösungswärme desselben zu bestimmen. Vf. fand, indem er bei 17° 1 Theil Aether in 200 Thln. Wasser löste:

$$(C_2H_3O)_2 = 46 \text{ g, entwickelt: } +8{,}16 \text{ u. } +8{,}36\text{; im Mittel } +8{,}26 \text{ cal.}$$

Aus dieser Zahl, in Verbindung mit anderen Daten des Vf's. und der Verbrennungswärme des Methylalkoholes (Favre und Silbermann) folgt:

$$(C_2H_3O)_2 + H_2O_2 = 2\,C_2H_4O_2\text{, alles gasförmig: } -1{,}8\text{; alles gelöst: } -0{,}1 \text{ cal;}$$

Zahlen von derselben Ordnung wie die, welche sich auf den gewöhnlichen Aether beziehen:

$$(C_4H_5O)_2 + H_2O_2 = 2\,C_4H_6O_2\text{, alles gasförmig: } -3{,}0\text{; alles gelöst: } +0{,}5 \text{ cal.}$$

Man erkennt hieraus, dass die Umwandlung der einfachen Aether in Alkohole für den gelösten Zustand einem thermischen Effecte von nahezu gleich Null entspricht. Es wurde ferner die Verbrennungswärme des gasförmigen Aethylchlorides bestimmt, indem man dieselbe mit einigen Gramm Wasser * (um die Chlorwasserstoffsäure in einen wohl bestimmten Endzustand überzuführen) in dem Detonator verbrannte, die Menge des verbrannten Aethers wurde sowohl durch das Gewicht der entstandenen Kohlensäure als auch durch die Bestimmung der im Wasser gelösten Salzsäure festgestellt. Für die Reaction unter constantem Volumen fand man:

$$C_4H_5Cl \text{ Gas} + O_{12} + n\,HO = 2\,C_2O_4 \text{ Gas} + HCl \text{ gelöst in } (n+4)\,HO$$

I. nach HCl berechnet	+326,4 cal	
II. nach HCl „	+324,0 „	Mittel = +326,3 cal.
nach CO_2 „	+328,6 „	

Das allgemeine Mittel +326,35 muss für constanten Druck um +0,54 vermehrt werden, woraus sich +326,9 cal ergeben. Zieht man hiervon die Lösungswärme von HCl ab, so erhält man schliesslich:

$$C_4H_5Cl \text{ Gas} + O_{12} = 2\,C_2O_4 \text{ Gas} + 2\,H_2O_2 \text{ flüssig} + HCl \text{ Gas} = 309{,}5 \text{ cal.}$$

Hieraus leitet sich ab:

C_4 (Diamant) + H_5 + Cl	=	C_4H_5Cl Gas	+348—309,5 = +38,5 cal
		C_4H_5Cl flüssig	+45,0
C_4H_4 Gas + HCl Gas	=	C_4H_5Cl Gas	+341,4—309,5 = +31,9 cal.

Diese letztere Zahl ist grösser, als sie Vf. früher angenommen hat; sie ist fast doppelt so gross, als die Bildungswärme des gasförmigen Amylenchlorhydrates aus Salzsäure und gasförmigem Carbür (16,9). Es scheint demnach zwischen den Bildungswärmen der primären und secundären Chlorwasserstoffäther eine ähnliche Differenz zu bestehen, wie zwischen denen der Ammoniaksalze mit starken Säuren:

$$NH_3 + HCl = NH_3HCl \text{ fest, entwickelt } + 42{,}5$$

und mit schwachen Säuren (Sulfhydrat +23,0; Cyanhydrat +20,5); diese Verschiedenheit entspricht übrigens in beiden Fällen der ungleichen Stabilität der Verbindungen. Der Vf. will diese Versuche noch einmal wiederholen und dann auf das Methylchlorid und einige andere Aether ausdehnen. (C. r. **91.** 454—55. [6.*] Sept.)

W. Louguinine, *Untersuchung über die Verbrennungswärme einiger Körper der fetten Reihe.* — 1. *Allylalkohol,* CH_2CHCH_2OH, nicht gesättigt, primär. Die Verbrennungswärme nach der Gleichung:

$$C_3H_6O \text{ flüssig} + 8\,O \text{ Gas} = 3\,CO_2 \text{ Gas} + 3\,H_2O \text{ flüssig}$$

wurde für 1 g Substanz im Mittel = 7631,9, also für 1 Mol. (58 g) = 442 650,2 cal gefunden. Der Allylalkohol ist isomer mit einem Aceton, welches eine etwas abweichende Structur hat $(CH_3)_2{=}CO$. Favre und Zimmermann fanden für ein Molekül desselben die Verbrennungswärme 432 574 cal, welche Zahl um 19076 cal kleiner ist als obige. Von dem normalen Propylalkohol unterscheidet sich der Allylalkohol durch ein Minus von 2H; diesen 2H entspricht eine Differenz von 37663 cal.

* Diese Wassermenge war übrigens so gering, dass ihre lösende Wirkung auf die bei der Verbrennung entstehende Kohlensäure vernachlässigt werden konnte.

2. *Aethylvinylcarbinol*, $C_2H_5C_2H_3CHOH$. Dieser Körper wurde von WAGNER dargestellt und ist eigentlich nicht homolog mit dem Allylalkohol, denn es ist ein secundärer Alkohol, aber gehört derselben Reihe gesättigter Alkohole an. Seine Verbrennungswärme nach der Gleichung:

$$C_5H_{10}O \text{ fl} + 14 O \text{ Gas} = 5 CO_2 \text{ Gas} + 5 H_2O \text{ fl}$$

wurde für 1 g im Mittel = 8758,3 gefunden, also für ein Molekül (86 g) = 753 213,8 cal. Hiernach würde in dieser Alkoholreihe für jede Gruppe CH_2 eine Differenz von 155 261 cal in den Verbrennungswärmen resultiren.

3. *Normaler Propylenglykol*, $CH_2OH—CH_2—CH_2OH$. Die Verbrennungswärme nach der Gleichung:

$$C_3H_8O_2 \text{ fl.} + 8 O \text{ Gas} = 3 CO_2 \text{ Gas} + 4 H_2O \text{ fl}$$

wurde im Mittel für 1 g = 5673,3 cal, also für 1 Mol. (76 g) = 431 170,8 cal gefunden.

4. *Isopropylenglykol*, $CH_2OH—CHOH—CH_3$, isomer mit dem vorigen; Siedep. 189 bis 191°; Verbrennungswärme nach der obigen Gleichung für 1 g gefunden = 5740,0, also für ein Molekül (76 g) = 436 240,0 cal, welche Zahl von der vorigen nur um etwa 1 p. c. differirt. Dieser geringe Unterschied darf wohl nur dem Umstande zugeschrieben werden, dass die totalen Verdampfungswärmen der beiden Körper nicht identisch sein können. Die Vergleichung der Verbrennungswärmen des Allylalkohols und Acetons zeigt, dass der Energievorrath des ersteren grösser ist als der des letzteren, was auch seiner grösseren Reactionsfähigkeit entspricht. Die Transformation des Alkohols in Aceton würde unter Entwickelung von Wärme vor sich gehen. Vergleicht man die Verbrennungswärme des Aethylen- und Propylenglykols mit denen der entsprechenden Alkohole, so findet man eine ziemlich grosse Uebereinstimmung. In der That beträgt dieselbe für den gewöhnlichen Alkohol 330 464, für den Aethylenglykol 283,293; Differenz 47171; für den normalen Propylenalkohol 480 313, für den normalen Propylenglykol 431 171; Differenz = 49142. In der Propylenreihe ist die Differenz zwischen der Verbrennungswärme des Alkohols und Glykols grösser als die zwischen der letzteren und der des Glycerins; die erstere beträgt 49142, die letztere 38614.

5. *Acetessigäther*, $CH_3COCH_2—CO_2OC_2H_5$, für die Verbrennungswärme, welche nach der Gleichung:

$$C_6H_{10}O_3 \text{ flüss.} + 14 O \text{ Gas} = 6 CO_2 \text{ Gas} + 5 H_2O$$

erfolgt, wurde für 1 g im Mittel = 5797,3, also für 1 Mol. (130 g) = 753649 cal gefunden. Die des Essigäthers, aus welchem jener durch Substitution entsteht, beträgt für 1 Mol. (88 g) = 553758 cal. (C. r. **91**. 297—300 und 329—30. [2.* und 9.*] Aug.)

C. v. Rechenberg, Ueber die *Verbrennungswärme organischer Körper*. (Schluss von S. 514.) Verwendung von Verbrennungswärmen zur Erklärung chemischer Processe. Wärmetönung bei der hydrolytischen Umwandlung der Kohlehydrate (Einwirkung der Diastase auf Stärke unter 65°; Einwirkung verdünnter Säuren auf Stärke, Invertin und Rohrzucker, Milchzucker, Maltose). Wärmeentwickelung bei der alkoholischen Gährung. Thermochemische Beziehungen zwischen homologen und isomeren Körpern. (J. pr. Chem. [N. F.] **22**. 223—50. 3. Sept. Leipzig, Landw. physiol. Inst.)

4. Organische Chemie.

Ernst v. Meyer, Ueber *Kyanäthin und daraus hervorgehende neue Basen*. Von dieser Arbeit hat der Vf. bereits im vorigen Jahre in einer vorläufigen Mittheilung (**79**. 523) die Hauptresultate veröffentlicht.

1. *Darstellung des Kyanäthins*. Das von KOLBE und FRANKLAND angewendete Verfahren, welches nur sehr geringe Ausbeute lieferte, ist in nachstehender Weise modificirt worden: in eine mit Rückflusskühler verbundene und mit trockner Kohlensäure gefüllte Retorte bringt man blankes Natrium in ziemlich grossen Stücken. Das obere Ende des Kühlers ist luftdicht mit einer abwärts gebogenen Glasröhre verbunden, welche in Quecksilber etwa 150 mm tief eintaucht. Durch einen Hahntrichter lässt man das absolut trockne Cyanäthyl zu dem Natrium fliessen, im Ganzen etwa 8 (bis 9) Gew.-Theile des ersteren auf 1 Thl. des letzteren. Zuerst bringt man etwa nur $^1/_8$ des Cyanäthyls hinzu; bei mittlerer Temperatur vergehen 5—10 Minuten, bevor die von stürmischer Gasentwickelung begleitete Reaction beginnt; tritt diese sofort ein, so ist eine, wenn auch geringe, Menge Feuchtigkeit die Ursache. Steigt mit dem Aufhören der Gasentwickelung das Quecksilber zurück, so lässt man eine neue Portion Cyanäthyl zufliessen und verfährt ebenso mit dem Reste. Zuletzt ermärmt man die Retorte im Oelbade möglichst so lange, als noch Natrium auf der Oberfläche zu bemerken ist. Sodann wird das nicht in Reaction getretene Cyanäthyl abdestillirt; hierbei steigert man die Temperatur so, dass zuletzt Kyanäthin zu sublimiren beginnt. Bei gut verlaufender Operation tritt die 6- (bis 7-)fache Menge Cyanäthyl

(Na = 1) in Wirkung; man nimmt zweckmässig 25—30 g Natrium in Arbeit. — Das gelb gefärbte Product wird nach dem Zerschlagen der Retorte zerkleinert und in viel Wasser eingetragen, das grösstentheils ungelöste Kyanäthin abfiltrirt, ausgewaschen und auf unglasirten Thonplatten getrocknet. Aus den Mutterlaugen gewinnt man durch Eindampfen noch ziemlich reichliche Mengen eines unreinen Kyanäthins. Die Gesammtausbeute an rohem Kyanäthin schwankt zwischen 55 und 65 p. c. des in Reaction getretenen Cyanäthyls. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus 90 p. c. Alkohol erhält man das für die meisten Zwecke genügend reine Kyanäthin in prachtvollen Krystallgruppen von monoklinem Habitus; durch Verwerthung der Mutterlaugen gelingt es, die Ausbeute an reinem Kyanäthin bis zu 50 p. c. (des verbrauchten Cyanäthyls) zu steigern. Kolbe und Frankland geben an, nur wenige Procente erhalten zu haben. Wesentliche Momente für den günstigen Verlauf der obigen Reaction sind Trockenheit aller Materialien und der während des Processes waltende Druck, wie mehrere Versuche gezeigt haben.

Der Process der Bildung ist noch nicht ganz aufgeklärt. Vf. behält sich weitere Mittheilungen hierüber vor, doch giebt er bereits einige Andeutungen, auf welche hiermit verwiesen wird.

Das Kyanäthin schmilzt bei 189°, ist in Wasser schwer löslich (1 : 1365—1380 bei 17°) in 90 grädigem Alkohole ziemlich leicht löslich (1 : 17,6). Das salzsaure Kyanäthin wurde in grossen, durchsichtigen, gestreiften Prismen erhalten: $C_9H_{15}N_3,HCl$. Mit salpetersaurem Silber wurde eine Doppelverbindung: $(C_9H_{15}N_3)_2AgONO_2$ erhalten. Mit Jodäthyl giebt es das Jodür $C_{19}H_{15}(C_2H_5)N_3J$, aus welchem man durch Silberoxyd die Base abscheiden und diese dann mit Salzsäure und Platinchlorid in das salzsaure Kyanäthinplatinchlorid $[C_9H_{15}(C_2H_5)N_3Cl]_2.PtCl_4$ verwandelte.

Das freie *Aethylkyanäthoniumoxydhydrat* darzustellen, gelang nicht. Das Chlorid krystallisirt in feinen, zu Rosetten gruppirten Nadeln, welche höchst zerfliesslich sind.

Dass trotz des überschüssig angewandten Jodäthyls das Kyanäthin nur 1 Mol. davon aufnimmt, führt zu dem Schlusse, dass das letztere eine tertiäre Base ist. Wird es mit Mineralsäuren erhitzt, so geht es unter Aufnahme der Elemente eines Moleküles Wasser und Abspaltung eines Moleküles Ammoniak in eine sauerstoffhaltige, ebenfalls einsäurige Base $C_9H_{14}ON_2$ über nach der Gleichung:

$$C_9H_{15}N_3 + H_2O + HCl = H_4NCl + C_9H_{14}ON_2.$$

Dieselbe schiesst aus heisser wässriger Lösung in prachtvollen, in Büscheln vereinigten glänzenden Nadeln an; aus Alkohol krystallisirt sie beim langsamen Verdunsten in langen, gestreiften Prismen, löst sich schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser (1 : 133 bei 25°); ziemlich leicht in Alkohol (1 : 12,4), wenig in Aether, reichlich in Chloroform und Benzol. Sie ist einsäurig, und ihre Salze krystallisiren zum Theil sehr gut ($C_9H_{14}ON_2.HCl$; $(C_9H_{14}ON_2.HCl)_2PtCl_4$; $C_9H_{14}ON_2.HONO_2$: $C_9H_{14}ON_2.C_2O_4H_2$).

Um die Constitution dieser Basen festzustellen, wurde zuerst die Einwirkung von Jodäthyl versucht. Man erhielt hierbei nach Umwandlung des Jodids in das Chlorid etc. das Doppelchlorid $[C_9H_{14}(C_2H_5)N_2O,Cl]_2.PtCl_4$.

Es war ebenfalls nur 1 Molekül Jodäthyl aufgenommen worden und die Base verhielt sich demnach wie eine tertiäre. Mit Acetylchlorid wurde $C_9H_{14}ON_2.CH_3COCl$ erhalten. Der Base durch Erhitzen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure Sauerstoff zu entziehen, gelang dem Anscheine nach nicht.

Mit übermangansaurem Kali wird sie leicht oxydirt. Der Stickstoff derselben findet sich wesentlich als Ammoniak vor und ist, wie ein in alkalischer Lösung mit übermangansaurem Kali ausgeführter Oxydationsversuch ergab, als weiteres Product *Propionsäure* (vermuthlich mit wenig Essigsäure vermengt).

Zu neuen Gesichtspunkten und zu einer Reihe neuer Versuche leitete das Studium der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf die sauerstoffhaltige Base. Hierbei entsteht nämlich eine Base von der Zusammensetzung $C_9H_{13}ClN_2$, wahrscheinlich nach einem Processe, welcher in folgenden 2 Phasen verläuft:

$$C_9H_{14}ON_2 + PCl_5 = POCl_3 + C_9H_{13}ClN_2.HCl.$$
$$C_9H_{13}ClN_2.HCl = HCl + C_9H_{13}ClN_2.$$

d. h. im ersten Stadium der Einwirkung entsteht unter Bildung von Phosphorchlorid eine zwei Atome Chlor enthaltende Verbindung, welche sich beim Erhitzen zum Theile unter Ausgabe von Chlorwasserstoff zersetzt.

Wenn diese Auffassung richtig ist, so darf man annehmen, dass in der sauerstoffhaltigen Base der Sauerstoff in Verbindung mit Wasserstoff als Hydroxyl vorhanden ist, und dann weiter schliessen, dass das Kyanäthin ein Atom Amid enthält, welches durch Erhitzen mit Salzsäure eliminirt und durch Hydroxyl ersetzt wird. Zur Stütze dieser Annahme war die Rückverwandlung der chlorhaltigen Base $C_9H_{13}ClN_2$ in die sauerstoffhaltige, resp. in Kyanäthin höchst wichtig. Beides ist dem Vf. gelungen.

Mit alkoholischem Ammoniak erhielt man nach der Gleichung:

$$C_9H_{13}ClN_2 + 2H_3N = H_4NCl + C_9H_{13}(NH_2)N_2$$

Kyanäthin und durch Einwirkung von alkoholischem Kali bildete sich eine neue Base von der Zusammensetzung $C_9H_{13}(OC_2H_5)N_2$, welche mit überschüssiger rauchender Salzsäure einige Stunden lang auf 200—210° erhitzt, in Chloräthyl und die sauerstoffhaltige Base $C_9H_{14}ON_2$ zerfiel:

$$C_9H_{13}(OC_2H_5)N_2 + HCl = C_2H_5Cl + C_9H_{13}(OH)N_2.$$

Die gegebenen Formeln des Kyanäthins und der 3 Basen lassen die 4 Verbindungen als einfache Abkömmlinge einer 2 Atome Stickstoff enthaltenden Base von der Zusammensetzung $C_9H_{14}N_2$ erkennen, und diese lassen sich in der That aus der chlorhaltigen Verbindung $C_9H_{13}ClN_2$ durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff gewinnen. Eine erschöpfende Untersuchung desselben war wegen Mangel an Material noch nicht möglich, und Vf. behält sich dies vor. Er beschreibt für jetzt nur die Methode ihrer Darstellung (Einwirkung von Zink und Salzsäure und Zersetzung des entstandenen Zinkdoppelchlorides durch Natronlauge) und giebt folgende Eigenschaften an:

Die Base $C_9H_{14}N_2$ löst sich in Wasser durch längeres Schütteln in ziemlicher Menge mit alkalischer Reaction; erwärmt man diese Lösung gelinde, so trübt sie sich; Wolken der sich abscheidenden Base steigen an die Oberfläche, sodann wird die Flüssigkeit zu einer undurchsichtigen Emulsion und bei noch gesteigerter Temperatur setzt sich die Base in Oeltropfen ab. — Die Base ist ein helles, lichtbrechendes Liquidum von narkotischem, namentlich in der Wärme durchdringendem unangenehmen Geruche; man hat nach dem Einathmen selbst geringer Mengen ein dumpfes Gefühl im Kopfe. Beim Arbeiten mit der Base ist grosse Vorsicht geboten. Ihre Siedetemperatur liegt zwischen 204° und 205°; mit Wasserdämpfen ist sie sehr leicht flüchtig. Fehling'sche Lösung wird von der Base nicht mehr reducirt, ammoniakalische Silbersolution erst nach längerem Erwärmen. Kräftiger wirkende Oxydationsmittel (wie Chromsäure, Salpetersäure, übermangansaures Kali) reagiren energisch auf dieselbe; dies Verhalten soll noch näher studirt werden. — Bisher ist es dem Vf. nicht gelungen, krystallisirende Salze der neuen Base darzustellen.

Erinnern schon die obigen Eigenschaften der letzteren sehr lebhaft an die des Coniins, so tritt die Analogie beider Verbindungen in überraschender Weise in ihren physiologischen Wirkungen zu Tage. Nach vorläufigen Versuchen, welche v. Anrep im (physiologischen Institute von Prof. Ludwig) angestellt hat, wirkt die neue Base auf Frösche nicht nur ähnlich dem Coniin, sondern sogar noch stärker, als dieses. Diese grosse Aehnlichkeit mit Coniin drängt die Frage auf, ob nicht nahe Beziehungen zwischen beiden bestehen. Betrachtet man die Zusammensetzung derselben, so fällt auf, dass die oben beschriebene Base die Elemente von Cyan, CN, mehr und 1 Atom Wasserstoff weniger enthält, als Coniin. Vielleicht ist erstere nichts anderes als *Cyanconiin:*

$C_8H_{15}N$	$C_8H_{14}(CN)N = C_9H_{14}N_2.$
Coniin.	Cyanconiin.

Obwohl für diese Annahme bislang keine experimentellen Argumente* beizubringen sind, so möge doch der Vorschlag gestattet sein, die obige Base vorläufig *Cyanconiin* oder, um ihre Beziehung zum Kyanäthin anzudeuten, besser *Kyanconiin* zu nennen. Es ergeben sich dann folgende Bezeichnungen für die im Obigen beschriebenen Basen: $C_9H_{14}N_2$ = $C_8H_{14}(CN)N$ = Kyanconiin; $C_9H_{13}ClN_2 = C_8H_{13}Cl(CN)N$ = Chlorkyanconiin; $C_9H_{13}(OH)N_2 = C_8H_{13}(OH)(CN)N$ = Oxykyanconiin; $C_9H_{13}(OC_2H_5)N_2 = C_8H_{13}(OC_2H_5)(CN)N$ = Oxyäthylkyanconiin; $C_9H_{13}(NH_2)N_2 = C_8H_{13}(NH_2)(CN)N$ = Amidokyanconiin = Kyanäthin. (J. pr. Chem. [N. F.] **22**. 261—88. 3. Sept. [Juli.] Leipzig.)

Camille Vincent und **B. Delachanal**, Antwort auf die Bemerkung von Gautier über das *Methylcyanid*. S. 500. Das Methylcyanid ist bis auf die neueste Zeit ein sehr schwer und mühsam zu beschaffendes Product gewesen; durch einen glücklichen Zufall haben die Vff. dasselbe unter den leichten Producten der Steinkohlenbenzine gefunden und ein Verfahren beschrieben, nach welchem man es aus diesen Oelen extrahiren kann. Darauf hat sich im wesentlichsten ihre Mittheilung über diesen Körper beschränkt. Schliesslich geben sie noch einige Eigenschaften des Körpers an, welche mit dem früher darüber Veröffentlichten im Widerspruche stehen:

Das Methylcyanid ist eine farblose, angenehm riechende, an Alkohol und Essigäther erinnernde Flüssigkeit, mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, wird bei niedriger

---

* Der Versuch, durch Einwirkung von Natrium auf die fragliche Base Cyan zu eliminiren und als solches nachzuweisen, hat ein negatives Resultat ergeben. Natrium überzieht sich nach längerem Stehen mit einer schleimigen Schicht, während das Liquidum abnimmt und dickflüssig wird. Löst man das Ganze in Wasser, so enthält dieses eine ammoniakalische Silberlösung ausserordentlich stark reducirende Substanz, aber kein Cyannatrium.

Temperatur fest und bildet lange weisse Krystallnadeln, die bei 41° unter Null schmelzen, wie GAUTIER angegeben hat. (Bull. Par. **34**. 144—45. 5. Aug. [25. Juni.] Paris, Soc. Chim.)

W. Oechsner und **L. Koninck**, Ueber die *Pyridinbasen*. Durch Destillation von 1 Thl. Cinchonin mit 3 Thln. Kali erhält man basische Oele, aus denen die Technik das Chinoleïn zieht. Bei derselben Reaction entstehen mehrere Pyridinbasen, welche man durch fractionirte Destillation leicht trennen kann und welche mit den Basen des Steinkohlentheeres oder des Dippel'schen Oeles isomer sind. Auf diese Weise hat man ein neues Lutidin, Collidin und Parvolin erhalten. Diese Basen sind schwer zu reinigen; selbst nach mehreren Rectificationen bleiben sie immer mit einer fremden, sehr fest anhaftenden Substanz gemengt, von der man sie nur durch ein ganz besonderes Verfahren befreien kann. Man fügt zu den verschiedenen Fractionen einen Ueberschuss von verdünnter Salzsäure, erschöpft die verdünnte klare Lösung 2 oder 3 Mal mit Aether, beseitigt diesen und zersetzt die saure Lösung durch überschüssige Kalilauge; das Ganze wird dann von neuem mit Aether geschüttelt, die ätherische Lösung über Kali getrocknet und in einem Kugelapparate rectificirt. Das reine Lutidin, C_7H_9N, ist eine vollkommen farblose, bewegliche, lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche und brennendem Geschmacke, es ist sehr hygroskopisch und fast unlöslich in Wasser; siedet bei 165°, spec. Gew. des Dampfes, nach MEYER bestimmt, 3,8 (ber. 3,71), Dichte 0,9593 bei 0°. Das Chlorhydrat, C_7H_9N,HCl, bildet weisse Krystallblätter und ist ausserordentlich zerfliesslich; das Bromhydrat kleine weisse, ebenfalls zerfliessliche Krystalle; das Chlorplatinat schöne orangerothe Blättchen, welche durch Behandlung mit siedendem Wasser 2 Moleküle Salzsäure verlieren und dadurch eine gelbe Farbe annehmen; das Chloroaurat gelbes krystallinisches Pulver.

Das *reine Collidin*, $C_8H_{11}N$, siedet bei 195°; sein Aussehen erinnert ganz an das des Lutidins; es ist ebenfalls hygroskopisch und kaum löslich in Wasser; Dampfdichte 2,25 (4,19); spec. Gew. 0,9656 bei 0°. Das Chlorplatinat ist ein orangerothes Pulver, welches durch siedendes Wasser in eben derselben Weise zersetzt wird, wie das entsprechende Salz des Lutidins.

Das *Parvolin* konnte noch nicht ganz genügend in reinem Zustande erhalten werden; siedet bei 220°. Chlorplatinat bildet ein gelbes oder schwach bräunliches Pulver.

In der folgenden Tabelle sind Siedepunkte und spec. Gew. der aus Dippel'schen Oelen und aus Cinchonin erhaltenen Basen zusammengestellt.

		Aus Knochenöl	Aus Cinchonin
Lutidin	Siedepunkt	155,5°	165°
	spec. Gew.	0,946	0,9593
Collidin	Siedepunkt	180	195
	spec. Gew.	0,944	0,9656
Parvolin:	Siedepunkt	188	gegen 220

(C. r. **91**. 296—97. [2.*] August.)

F. Urech, *Strobometrische Beobachtung der Invertirungsgeschwindigkeit von Rohrzucker* durch conc. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1696—97. 20. Sept. [15. Aug.] Stuttgart.)

Camille Vincent, Ueber das *Sorbin* und das *Sorbit*. Vor einigen Jahren hat der Vf. die Darstellung des Sorbins genau nach der von PELOUZE gegebenen Vorschrift versucht. Der Saft der Vogelbeeren ging, sich selbst überlassen, bald in alkoholische Gährung über, wobei Kohlensäure entwich. Nach einem Jahre filtrirte man die Flüssigkeit, concentrirte sie auf Syrupsdicke und überliess sie sich selbst. Nach mehreren Monaten waren grosse braune Krystalle von Sorbin ausgeschieden, welche nach der Reinigung alle von PELOUZE angegebenen Eigenschaften besassen, insbesondere auch die, sich in Kali- oder Natronlauge stark gelb zu färben.

Um eine grössere Menge von Sorbin zu erhalten, wurde der Versuch von neuem ausgeführt, alles ging dem Anscheine nach ganz wie früher von statten, aber die bis zur Syrupsdicke eingedampfte Flüssigkeit blieb lange Zeit ohne Krystalle und wurde sehr dick. Ganz kürzlich nun wurde beobachtet, dass sich innerhalb dieser Masse eine Menge nadelförmiger Krystalle abgeschieden hatten. Dieselben vermehrten sich rasch und die ausgepresste Masse wurde durch Waschen, Auflösen in siedendem Alkohol und Krystallisiren gereinigt. Nach nochmaligem Umkrystallisiren besass sie die Eigenschaften des von BOUSSINGAULT beschriebenen *Sorbits*. Diese Substanz färbt sich nicht mit siedenden alkalischen Lösungen wie das Sorbin. Es war also bei dieser Darstellungsweise nicht Sorbin, sondern Sorbit erhalten worden. Bekanntlich haben verschiedene Chemiker das Sorbin nach den Angaben von PELOUZE nicht erhalten können und man war deshalb geneigt, anzunehmen,

dass es in dem Vogelbeersafte nur unter gewissen Bedingungen, wahrscheinlich unter den Einflusse eines Fermentes entsteht. Das mit dem Dulcit und Mannit isomere Sorbit verhält sich wie bei Gegenwart von Oxalsäure, wie jene, wodurch er als ein mehratomiger Alkohol charakterisirt ist. Der Vf. hat 25 g Sorbit mit 75 g krystallisirter Oxalsäure erhitzt. Das Gemenge wurde bei 75° flüssig und sehr reine Kohlensäure begann zu entweichen. Es wurden hierauf successive neue Quantitäten von 75 g Oxalsäure zugesetzt, sobald sich die Einwirkung verlangsamte. Im Anfange der Operation erhielt man schwache Ameisensäure, dann solche von 56 p. c. Nachdem 600 g Oxalsäure in dieser Weise verarbeitet waren, wurde die Operation beschlossen. Der Rückstand in der Retorte wurde mit absolutem Alkohol behandelt, welcher die Unreinigkeit der Oxalsäure zurückliess: darauf filtrirte man und liess die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdampfen. Die syrupartige Masse, welche erhalten wurde, war fast farb- und geruchlos und bestand aus dem Formin des Sorbit; wurde dieses im Wasserbade erhitzt, so gab es ohne weiteres Kohlensäure und 56 procentige Ameisensäure. (Bull. Par. **34**. 218—219. 5. Septemb. Soc. Chim.)

E. J. Bevan und **C. F. Cross**, *Zur Chemie der Bastfaser.* (Chem. N. **42**. 77—80 u. 91—94. 13. u. 20. August.)

S. U. Elander, Ueber die *Einwirkung von Sulfosäurechloriden auf Harnstoffe.* Wenn man 1 Mol. Harnstoff auf 1 Mol. Phenylsulfochlorid bei verschiedenen Temperaturen einwirken lässt, so findet man immer, dass nur die Hälfte des Chlorides in Reaction tritt. Erhitzt man 1 Mol. Chlorid mit 2—3 Mol. Harnstoff, so beginnt die Reaction, sobald das Gemenge geschmolzen ist. Im Allgemeinen verläuft letztere bei der Temperatur des Wasserbades am glattesten; es entwickelt sich Salzsäure und die Masse erstarrt bald. Nach der Abkühlung löst man den Rückstand in siedendem Wasser und erhält beim Abkühlen der Lösung farblose Krystalle, deren Analyse zu der Formel

$$C_6H_5.SO.N_4H_5.C_2O_2 + H_2O$$

führte. Die rationelle Formel dieses Körpers ist vielleicht (I.). Er würde dann analog dem Pyruvil (II.) oder Allantoin (III.) sein. Andererseits ist es aber auch nicht unmöglich, dass er ein Derivat des Biurets (IV.) ist.

I.

$$C_6H_5.SO\left\{\begin{array}{l}NH\,CO.NH_2\\ NH\\ NH\end{array}\right. \!\!>CO \quad + H_2O.$$

II.

$$\begin{array}{l}CH_3 - C<\begin{array}{l}NH.CO.NH_2\\ NH\end{array}\\ \qquad\;\; | \\ \qquad CO\text{-}NH\end{array} >CO$$

III.

$$\begin{array}{l}CH<\begin{array}{l}NH.CO.NH_2\\ NH\end{array}\\ | \\ CO-NH\end{array} >CO$$

IV.

$$C_6H_5.SO\begin{array}{l}/NH_2\\ -NH\\ -NH\\ \backslash NH\end{array}\begin{array}{l}\\ >CO\\ \\ >CO\end{array}$$

Die Reaction würde in diesem Falle analog derjenigen sein, welche Grimaux zwischen dem Harnstoffe und der Parabansäure gefunden hat.

$$\begin{array}{l}CO-NH\\ |\\ CO-NH\end{array} > CO + NH_2-CO-NH_2 = \begin{array}{l}CO-NH-CO-NH-CO-NH_2\\ |\\ CO-NH_2.\end{array}$$

In der That giebt die Verbindung mit Kali und Kupfersulfat die rothe Färbung des Biurets. Bei hoher Temperatur ist die Reaction zwischen Chlorid und Harnstoff eine andere, es entwickelt sich Kohlensäure und man erhält perlmutterförmige Blättchen, deren Analyse die Formeln (V.) oder (VI.) ergiebt:

V.

$$C_6H_5.SO\left\{\begin{array}{l}NH_2\\ NH\\ NH\end{array}\right. \!\!>CO \quad + H_2O$$

VI.

$$C_6H_5.SO\left\{\begin{array}{l}NH\\ NH.CO.NH_2\end{array}\right. \quad + H_2O.$$

Das Naphtylsulfochlorid-α giebt mit Harnstoff eine Verbindung von der Formel

$$\alpha\text{-}C_{10}H_7.SO.N_4H_5(CO)_2 + H_2O.$$

(Bull. Par. **34**. 207—9. 5. Sept. [20. Juli.] Upsala.)

Richard Meyer und **Albert Baur**, Ueber *Hydroxylirung durch directe Oxydation.* Durch Einwirkung von übermangansaurem Kali auf Cymol (normales Propyltoluol), welches in Form der Sulfosäure angewendet wurde, erhielten Vff. Oxypropylsulfobenzoësäure

$$C_6H_3\begin{cases}SO_3H\\CH_3\\C_3H_7\end{cases} + O_4 = C_6H_3\begin{cases}SO_3H\\CO_2H\\C_3H_6.OH\end{cases} + H_2O,$$

d. h. es ist nicht nur die Methylgruppe carboxylirt, sondern auch die Propylgruppe hydroxylirt worden. Der Oxydationsprocess hat also einen anderen Verlauf genommen, als nach den bisherigen Erfahrungen erwartet werden durfte, indem es bisher als Regel galt, dass nur tertiäre Wasserstoffatome direct in Hydroxyd übergeführt werden können. Der Verf. nimmt indess an, dass der Oxydation, welche auch hier normal verlaufend sei, eine Umlagerung im Moleküle vorausgegangen sei. Wurde die Oxydation der Cymolsulfosäure mit Salpetersäure ausgeführt, so erhielt man eine Paratoluylsulfosäure.

Zimmtsäure, $C_6H_5.CH + CH.COOH$, gab mit Kaliumpermanganat nur Benzoësäure, als Zwischenproduct Benzaldehyd.

Mandelsäure, $C_6H_5.CH(OH).COOH$; Benzoylameisensäure (wie Hunäus und Zincke durch Salpetersäure). (Ber. Chem. Ges. **13.** 1495. 20. Sept. [12. Juli.] Chur.)

W. Harmsen, Ueber die *Nitrometaxylolsulfonsäure.* Metaxylol wurde durch rauchende Salpetersäure in Nitrometaxylol, $C_6H_3.(CH_3).^1(CH_3).^3(NO_2)^4$, und dieses durch rauchende Schwefelsäure und darauf folgendes Neutralisiren mit Calciumcarbonat in das Calciumsalz der Nitroxylolsulfonsäure verwandelt. Durch Zerlegung des Calciumsalzes erhielt man die freie Säure. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1558—60. 20. Sept. [26. Juli.])

William A. Tilden, Ueber die *Harzessenz.* Vorläufige Mittheilung. Diese vorl. Mitth. veröffentlicht der Vf. nur, weil Kelbe kürzlich den Wunsch ausgesprochen hat, sich dasselbe Untersuchungsfeld zu sichern. Er versteht unter Harzessenz die flüchtigeren Bestandtheile des rohen Harzöles, das durch Destillation aus Colophonium gewonnen wird. In der Fraction unter 80° fand man Isobutylaldehyd; Fraction 103—104° ein polymerisirtes Terpen (?), ein Heptan (?) und eine krystallinische Verbindung $C_{10}H_{24}O_4$, welche Tichborne vor einigen Jahren bereits beschrieben hat. In den höheren Fractionen konnte kein Toluol, wohl aber ein optisch inactives Terpen, $C_{10}H_{16}$, gefunden werden, welches das Dihydrochlorid gab, wie die Terpene aus Terpentin, Orangen und anderen Oelen. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1604—7. 20. Sept. [30. Juli.] Bristol.)

Henry E. Armstrong und **William A. Tilden,** *Bemerkungen zu der Abhandlung von* Kelbe: Ueber ein *im leichten Harzöle vorkommendes neues Cymol* (S. 515). Die Vff. bemerken, dass sie schon seit längerer Zeit mit einer Arbeit über das leichte Harzöl beschäftigt sind, die Resultate derselben aber erst nach Vollendung derselben veröffentlichen werden. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1548—49. 20. Sept. [21. Juli.])

C. Friedel und **J. M. Crafts,** Ueber die *Synthese des Hexamethylbenzols. Mellithsäure:* In ihrer früheren Publication über eine allgemeine Synthese von Kohlenwasserstoffen haben die Vff. angekündigt, dass man Toluol und andere methylirte Benzole erhalten kann, indem man einen Strom von Chlormethyl in eine gelinde erwärmte Mischung von Benzol und Chloraluminium leitet. Sie zeigten die Bildung von Kohlenwasserstoffen die über 190° siedeten (Siedepunkt des Durols) und glaubten bereits, dass unter diesen Kohlenwasserstoffen sich das noch unbekannte Pentamethylbenzol und Hexamethylbenzol finden würden. Seitdem haben sie die Einwirkung des Chlormethyls im Grossen, nicht auf Benzol, sondern auf Toluol wiederholt, wozu sie sich des flüssigen Chlormethyls bedienten, das gegenwärtig leicht in grossen Mengen käuflich zu beziehen ist.

Dasselbe wurde, nachdem es aus dem Compressions-Cylinder ausgetreten, zuerst durch einen mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Kugelapparat und dann durch eine mit Bimsstein und Schwefelsäure beschickte Röhre geleitet, hierauf passirte es successive 2 Ballons mit langem Halse, welche Toluol mit ungefähr $^1/_{10}$ seines Gewichtes Chloraluminium enthielten; das Gasableitungsrohr wird in eine mit Quecksilber gefüllte Eprouvette getaucht, um dadurch einen Druck von 100—150 mm zu erzielen. Diese Quecksilberröhre steht in einem Gefässe mit Wasser, durch welches die bei der Reaction gebildete Salzsäure absorbirt wird, ohne dass jedoch Feuchtigkeit in die mit Toluol gefüllten Ballons zurücktreten kann. Letztere endlich stehen in einen Wasserbade mit constantem Niveau und Thermoregulator, dessen Temperatur auf 80° regulirt ist. Unter diesen Bedingungen kann man die Reaction ziemlich lange fort dauern lassen und gelangt dazu, dass Toluol mit Methyl zu sättigen oder wenigstens ein Product zu erzeugen, welches hauptsächlich nur hoch substituirte Producte enthält. Wenn man die Einwirkung genügend lange fortgesetzt zu haben glaubt, so giesst man den Inhalt der Ballons in Wasser, hebt die obere ölige Schicht ab und unterwirft dieselbe der fractionirten Destillation. Hierdurch erhält man flüssige und feste Producte. Letzteres werden abgepresst, und durch Wiederholung dieser Arbeit lassen sich 3 Substanzen trennen, welche bei 190°, resp. 225° und 264° sieden. Alle drei sind fest; das erste schmilzt bei 110° und ist *Durol*, das zweite bei 50° *Pentamethylbenzol*, das dritte bei 164° *Hexamethylbenzol.* Auch andere Trennungsmittel, z. B. Krystallisation aus Alkohol oder Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure, wurden versucht, doch mit weniger gutem Erfolge.

Ein Theil des Hexamethylbenzols wurde der Oxydation unterworfen in der Hoffnung, daraus eine Hexacarbonsäure zu erhalten, welche nach den schönen Arbeiten von Baeyer mit der Mellithsäure identisch sein müsste. Bayer hat gezeigt, dass die Mellithsäure ein Derivat des Benzols ist, welches die Gruppe CO_2H sechsmal enthält. Das Hexamethylbenzol seinerseits enthält 6 Mal die Gruppe CH_3 an Stelle von 6H im Benzol; gelingt es, diese in ebenso viele Carboxyle zu verwandeln, so muss daraus die Mellithsäure resultiren.

Der erste Oxydationsversuch wurde mit verdünnter Salpetersäure ausgeführt und dadurch eine Säure gewonnen, welche einige Eigenschaften der Mellithsäure besass und ein Silbersalz gab, dessen Zusammensetzung dem mellithsauren Silber nahezu entsprach. Bessere Resultate noch erhielt man unter Anwendung von übermangansaurem Kali in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Das fein geriebene Hexamethylbenzol wurde zwei Monate lang mit dem Permanganat in Berührung gelassen; letzteres war nach dieser Zeit noch nicht vollständig entfärbt, obgleich sich grosse Mengen von Mangansuperoxyd abgeschieden hatten. Man fügte ein wenig Alkohol hinzu, um die Lösung zu entfärben, filtrirte und verdampfte im Wasserbade zur Trockne. Es blieb eine salzartige Masse, welche essigsaures Kali (aus dem Alkohol) und ausserdem ein Salz enthielt, welches genau die Reactionen des aus natürlicher Säure dargestellten mellithsauren Kaliums besass. Beide gaben mit Chlorbarium einen gallertartigen Niederschlag, welcher sich in eine, aus kleinen Prismen bestehende, krystallinische Masse umwandelte; mit Chlorcalcium einen Niederschlag in feinen Nadeln; mit Kupfersulfat einen amorphen Niederschlag; mit Zinksulfat einen im Ueberschusse löslichen Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen der Lösung in kleinen orthorhombischen Prismen wieder ausschied; mit Silberhydrat einen amorphen Niederschlag und mit Magnesiumsulfat keinen Niederschlag; das Silbersalz gab bei der Analyse genau die Zusammensetzung des mellithsauren Silbers: es verbrannte beim Erwärmen unter Hinterlassung eines Gemenges von Kohle und Silber. Das Kaliumsalz ist in Alkohol unlöslich und lässt sich deshalb von dem Acetat leicht trennen.

Hieraus folgt, dass in der That die Oxydation des Hexamethylbenzol eine vollkommene war, und dass dabei wirklich Mellithsäure entstanden ist, hierdurch ist die angenommene Constitution des Kohlenwasserstoffes vollständig bestätigt. Zu gleicher Zeit ist auf eine ziemlich directe Weise die Synthese eine der zusammengesetztesten und interessantesten Säuren erreicht. (C. r. **91**. 257—60. [2.] Aug.)

A. W. Hoffmann, Ueber *sechsfach methylirtes Benzol.* — Wird salzsaures Xylidin mit Methylalkohol längere Zeit auf 250—300° erhitzt, so ist das Hauptproduct der Reaction das salzsaure Salz eines Cumidins vom Siedepunkt 225° bis 226°, welches alle Eigenschaften des durch directe Methylirung aus dem Anilin gewonnenen zeigt. Allein die Reaction bleibt hierbei nicht stehen, es bilden sich höher methylirte Basen, zumal vierfach methylirte, und es entsteht selbst, obwohl in kleiner Menge, das schön krystallisirte, fünffach methylirte Anilin, dem Vf. bereits früher (1872) im kleinen Massstabe begegnet war. Gleichzeitig mit diesen Basen treten aber auch in erheblicher Menge Kohlenwasserstoffe auf. Bei einem Versuche, der mit 30 kg. salzsaurem Xylidin ausgeführt wurde, erhielt man aus den zuletzt übergehenden Fractionen der Kohlenwasserstoffe eine schöne, in abgeplatteten, streifigen Prismen krystallisirende Verbindung vom Schmelzpunkt 163°, Siedepunkt 253°, welche sich bei der Analyse als Hexamethylbenzol $C_6(CH_3)_6$ erwies, aber in seinen Eigenschaften mit dem von Ador und Rilliet auf andere Weise dargestellten Producte (**79**; 277) nicht übereinstimmte. Das Verhalten dieser Verbindung ist noch nicht genau studirt.

Oxydationsmittel wirken nur langsam darauf ein, Brom aber giebt unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure ein Substitutionsproduct, dessen Zusammensetzung noch nicht genau festgestellt werden konnte.* (Ber. Chem. Ges. **13**. 1729—32. 20 Sept. [26. Juli].)

Untersuchungen über die Einwirkung von Zinnchlorür auf die Stickstoffsauerstoffverbindungen,

von

Oscar Freih. v. Dumreicher.

Zur Darstellung grösserer Mengen von Hydroxylamin sind bisher allgemein zwei Methoden in Anwendung gekommen, die eine von dem Entdecker des Hydroxylamins W. Loosen (Ann. Chem. Pharm. Suppl. **6**. 220), die andere von E. Ludwig und Th. Hein (Ber. Acad. d. W. **60**. 808). Loosen stellt, wie bekannt, Hydroxylamin durch Reduction des Salpetersäureäthyl-

* Vorläufige Mittheil. s. S. 594.

äthers mit Zinn und Salzsäure dar (statt des Salpetersäureäthyläthers kann auch freie Salpetersäure oder ein salpetersaures Salz, z. B. Natriumnitrat, verwendet werden), Ludwig und Hein lassen Zinn und Salzsäure auf Stickoxyd einwirken. Nach beiden Methoden erhält man neben Hydroxylamin ziemlich viel Ammoniak, indem eine weitere Reduction des zuerst entstandenen Hydroxylamins erfolgt.

Bei der reducirenden Wirkung, welche eine Mischung von Zinn und Salzsäure ausübt, kommt zweierlei in Betracht, einmal der bei der Bildung des Zinnchlorürs auftretende Wasserstoff im Entstehungszustande, dann aber auch das fertige Zinnchlorür. Es war zu erwarten, dass man Reductionen mit Zinnchlorür besser werde beherrschen können, als mit Zinn und Salzsäure *, so dass es beispielsweise möglich sein werde, bei Anwendung geeigneter Quantitäten von Zinnchlorür die Reduction der Salpetersäure nur bis zum Hydroxylamin zu führen und die Bildung grösserer Ammoniakmengen zu vermeiden.

Auf Anregung meines Lehrers Prof. E. Ludwig habe ich zunächst die Einwirkung von Zinnchlorür (bei Gegenwart freier Salzsäure) auf Salpetersäureäthyläther untersucht und nachdem sich dabei gezeigt hatte, dass die Reduction bei Anwendung dieses Reductionsmittels sehr glatt verläuft, so dass unter Einhaltung gewisser Concentrationsverhältnisse keine merkbare Menge von Ammoniak entsteht, wurde die Untersuchung auch auf andere Stickstoffsauerstoffverbindungen ausgedehnt. Den Inhalt der folgenden Mittheilung bilden demnach die Ergebnisse meiner Untersuchungen über die Einwirkung des Zinnchlorürs auf Stickoxydul, Stickoxyd, salpetrige Säure und Salpetersäure, ferner die Resultate der Dichtenbestimmung des Stickoxyduls, sowie der eudiometrischen Analyse dieses Gases, endlich die Beschreibung einer Modification zur Bestimmung der Salpetersäure nach Pugh.

1. *Die Einwirkung von Zinnchlorür auf Stickoxydul.* — Die Versuche, welche in dieser Richtung angestellt wurden, haben gelehrt, dass Stickoxydul weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100°C. durch Zinnchlorür chemisch verändert wird, selbst wenn man die Zeit der Einwirkung auf mehrere Wochen ausdehnt. Dieses Resultat war übrigens nach dem bekannten indifferenten Verhalten des Stickoxyduls bei mässigen Temperaturen gegen andere kräftige Reductionsmittel zu erwarten. Bei allen meinen Versuchen wurde das Zinnchlorür in Lösung angewendet; als Lösungsmittel diente wässerige Salzsäure von ungefähr 40 p. c. Salzsäuregehalt; die relativen Mengen von Zinnchlorür und Salzsäure waren so gewält, dass die verwendete Salzsäure immer mehr Chlor repräsentirte, als zur Bildung von Zinntetrachlorid erforderlich war.

2. *Die Einwirkung des Zinnchlorürs auf Stickoxyd.* — E. Ludwig und Th. Hein (l. c.) haben nachgewiesen, dass Zinn und Salzsäure auf Stickoxyd in der Weise einwirken, dass durch Addition des nascirenden Wasserstoffes zum Stickoxyd Hydroxylamin gebildet wird: $NO + H_3 = NOH_3$. Analog verläuft der Process, wenn man statt einer Mischung von Zinn und Salzsäure eine Lösung des Zinnchlorürs in wässeriger Salzsäure anwendet.

Um zunächst zu erfahren, ob Zinnchlorür auf Stickoxyd überhaupt einwirkt, wurde folgende Versuchsanordnung getroffen. Ich liess aus Eisenvitriol

---

* Limpricht (Ber. Chem. Ges. 11. 34) empfiehlt wegen des glatten Verlaufes der Reaction die organischen Nitroverbindungen mit Zinnchlorür zu reduciren; nach seinen Angaben ist man im Stande, auf diese Weise die Nitrogruppen in einer organischen Verbindung quantitativ zu bestimmen.

und Salpetersäure entwickeltes Stickoxyd von Eisenvitriollösung absorbiren, füllte mit der gesättigten dunklen Flüssigkeit einen kleinen Kolben nahezu bis zum Rande, fügte dann in den Hals einen Pfropfen mit Gasleitungsrohr und erwärmte den Kolben allmälig, worauf die mittlere Portion des entweichenden reinen Stickoxydgases in einem graduirten Absorptionsrohre über Quecksilber aufgefangen wurde, in welches ich dann concentrirte salzsaure Zinnchlorürlösung einspritzte. Schon nach wenigen Minuten war eine Verminderung des Gasvolumens eingetreten, durch kräftiges Schütteln der mit einem Kautschukstöpsel verschlossenen Röhre konnte die Einwirkung so beschleunigt werden, dass nach ganz kurzer Zeit eine beträchtliche Menge des Stickoxydgases verbraucht war. Das Stickoxydgas war nicht durch einfache Absorption von Seite der wässerigen Flüssigkeit verbraucht worden, sondern es war durch die Einwirkung des Zinnchlorürs in Hydroxylamin übergeführt worden gemäss der Reactionsgleichung:

$$2NO + 3SnCl_2 + 6HCl = 2NH_3O + 3SnCl_4.$$

Wurde die salzsaure Zinnchlorürlösung nach der Einwirkung auf das Stickoxyd mit Wasser verdünnt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit, so zeigte die vom Schwefelzinn abfiltrirte Flüssigkeit, wenn man durch Kochen den Schwefelwasserstoff aus ihr vertrieben hatte, alle für eine Hydroxylaminlösung charakteristischen Reactionen.

Diesen Versuch habe ich im kleinen und grossen Massstabe oft wiederholt, dabei beobachtete ich folgende Erscheinung, für die ich keine Erklärung zu geben weiss.

Wenn eine bestimmte Menge des Stickoxydgases von der Zinnchlorürlösung verbraucht worden war, blieb der Process auf einmal stehen und das Gasvolumen verringerte sich nicht mehr, wiewohl noch sehr viel unverändertes Zinnchlorür vorhanden und nur ein kleiner Theil desselben in Tetrachlorid umgewandelt war. Wurde die Einwirkung des Zinnchlorürs auf Stickoxyd bei 100° versucht, indem man die beide Körper enthaltende Absorptionsröhre in ein mit siedendem Wasser gefülltes Gefäss tauchte, so trat nach kurzer Zeit vollständige Umwandlung des Stickoxydes ein; das Gas war vollständig verschwunden, diesmal enthielt die Flüssigkeit aber kein Hydroxylamin mehr, sondern dieses war von dem überschüssigen Zinnchlorür bei der hohen Temperatur vollständig zu Ammoniak reducirt worden. Versuche, die mit reinem salzsauren Hydroxylamin angestellt wurden, haben ergeben, dass diese Verbindung in kurzer Zeit vollkommen in Salmiak verwandelt wird, wenn man sie mit einem grossen Ueberschusse von Zinnchlorür in salzsaurer Lösung auf 100° erwärmt. Die Reduction des Hydroxylamins zu Ammoniak durch Zinnchlorür unter den angegebenen Bedingungen erfolgt nach der folgenden Gleichung:

$$NH_3O + SnCl_2 + 2HCl = NH_3 + H_2O + SnCl_4.$$

Lossen (l. c.) hat schon angegeben, dass Hydroxylamin durch Zinn und Salzsäure, allerdings nur langsam, in der Wärme zu Ammoniak reducirt wird. —

Nachdem festgestellt war, dass Zinnchlorür aus Stickoxyd Hydroxylamin erzeugt, wollte ich versuchen, ob sich diese Reaction nicht zur Darstellung grösserer Mengen von Hydroxylamin verwenden lasse. Um günstige Bedingungen herbeizuführen, war es nöthig, die Zinnchlorürlösung in möglichst fein vertheiltem Zustande dem Stickoxyde darzubieten und den Gasstrom auf einem langen Wege mit der Zinnchlorürlösung in Berührung zu bringen. Dies erreichte ich durch Anwendung eines Apparates, den Prof. Ludwig

schon seit mehreren Jahren zur Darstellung von Hydroxylamin aus Stickoxyd, Zinn und Salzsäure benutzt (Abbildung siehe auf der nächsten Figurentafel).

Die Ausbeute an Hydroxylamin, welche bei den mit diesem Apparate angstellten Versuchen erzielt wurde, ist gering, sie ist wesentlich kleiner als sie erzielt wird, wenn man in demselben Apparate Stickoxyd mit Zinn und Salzsäure behandelt, wobei man den Strom des Stickoxydgases so reguliren kann, dass derselbe vollkommen aufgebraucht wird und nicht eine Spur davon am Ende des Röhrensystemes entweicht. Meine Hoffnung, in der Einwirkung des Zinnchlorürs auf Stickoxyd eine ergiebige Methode der Hydroxylaminbereitung gefunden zu haben; wurde demnach nicht erfüllt. Ein Versuch mit alkoholischer Zinnchlorürlösung, die mit Salzsäure versetzt war, hat zu keinem positiven Resultate geführt, auch scheint es nach diesbezüglichen Versuchen, dass verdünnte Lösungen von Zinnchlorür auf Stickoxyd gar nicht oder nur äusserst langsam einwirken.

Eine werthvolle Thatsache haben die Versuche über die Einwirkung des Zinnchlorürs auf Stickoxyd indessen doch ergeben, nämlich, dass Hydroxylamin, resp. Stickoxyd in der Wärme durch einen grossen Ueberschuss von concentrirter Zinnchlorürlösung vollständig und leicht in Ammoniak umgewandelt wird.

3. *Die Einwirkung des Zinnchlorürs auf salpetrige Säure.* — Mässig verdünnte Lösungen von salpetrigsauren Salzen, mit concentrirter salzsaurer Zinnchlorürlösung zusammengebracht, werden unter stürmischer Gasentwickelung zersetzt; wendet man beide Lösungen in concentrirtem Zustande an, so ist die Reaction ungemein heftig und man erhält ein Gemenge mehrerer gasförmiger Reactionsproducte. Bei stark verdünnten Lösungen verläuft die Reaction ohne bemerkenswerthe Temperaturerhöhung ziemlich glatt und es wird im Sinne folgender Gleichung Stickoxydul gebildet:

$$2NO_2H + 2SnCl_2 + 4ClH = N_2O + 2SnCl_4 + 3H_2O.$$

Dieses Auftreten des Stickoxyduls kann man sehr leicht demonstriren; mischt man nämlich in einem Reagenzrohre eine verdünnte Lösung von salpetrigsaurem Natrium mit stark verdünnter salzsaurer Zinnchlorürlösung zusammen, so erfolgt unmittelbar darauf lebhafte Gasentwickelung; das entweichende Gas ist farblos und lässt sich durch die charakteristischen Reactionen als Stickoxydul erkennen. Wenn die Lösungen des Nitrites und des Zinnchlorürs nicht sehr verdünnt angewendet werden, so sieht man zu Anfang der Gasentwickelung rothbraune Dämpfe entweichen, deren Ursprung offenbar in der Zersetzung des Nitrites durch die Salzsäure zu suchen ist.

Selbstverständlich kann man diese Reaction zur Darstellung von reinem Stickoxydul verwenden, vorausgesetzt, dass ausser salpetriger Säure und Stickoxyd durch Nebenprocesse nicht etwa auch noch Stickstoff gebildet wird. Genaue Untersuchungen über die Natur des mit Kalilauge und Eisenvitriollösung gewaschenen Gases haben mich überzeugt, dass freier Stickstoff bei dieser Reaction nicht auftritt. Zu meinen ersten hierher gehörigen Versuchen verwendete ich käufliches Natriumnitrit, das ungefähr 50 p. c. der reinen Verbindung enthielt, während der Rest der Hauptsache nach salpetersaures Salz war. Da ich beobachtet hatte, dass Zinnchlorür bei der Einwirkung auf salpetersaure Salze ebenso Hydroxylamin erzeugt, wie dies für die Einwirkung von Zinn und Salzsäure schon längst bekannt ist, da ferner V. Meyer (Ann. Chem. Pharm. **175.** 141) beobachtet hat, dass Hydroxylamin und salpetrige Säure sich miteinander zu Stickoxydul und Wasser umsetzen ($NH_3O + NO_2H = N_2O + 2H_2O$), so konnte bei den beschriebenen Versuchen

über die Einwirkung des Zinnchlorürs auf salpeterhaltiges Kaliumnitrit das entwickelte Stickoxydul aus der Wechselwirkung von salpetriger Säure und Hydroxylamin hervorgegangen sein. Um also sicher zu stellen, dass die salpetrige Säure durch Zinnchlorür zu Stickoxydul reducirt werde, musste ich Versuche mit reinen Nitriten anstellen. Ich wählte zu diesen Versuchen Silbernitrit und Natriumnitrit, welches letztere aus der Silberverbindung durch Zersetzen mit Kochsalz dargestellt wurde. Die mit diesen reinen salpetrigsauren Verbindungen wiederholt ausgeführten Experimente haben übereinstimmend gelehrt, dass die salpetrige Säure, resp. die salpetrigsauren Salze durch Zinnchlorür in der Weise zerlegt werden, dass dabei als einzige Stickstoffverbindung Stickoxydul auftritt, und dass somit die im Eingange dieses Capitels aufgestellte Zersetzungsgleichung ihre volle Gültigkeit hat.

Um festzustellen, dass das bei diesem Processe entwickelte, durch Kalilauge und Eisenvitriollösung gewaschene Gas reines Stickoxydulgas und namentlich nicht mit freiem Stickstoff gemengt sei, konnte man entweder den Absorptionscoëfficienten oder die Dichte dieses Gases bestimmen, oder endlich dessen eudiometrische Analyse vornehmen. Ich entschloss mich für die letztere, da sie mir als der einfachste und kürzeste Weg erschien, die über die Reinheit des Gases gestellte Frage zu beantworten.

Meines Wissens existirt über die Möglichkeit, Stickoxydul durch Verbrennung mit Wasserstoff im Eudiometer zu bestimmen, nur eine Angabe von Bunsen in dessen „Gasometrischen Methoden". In der zweiten Auflage. S. 60 ist folgender Verbrennungsversuch des Stickoxyduls mit Wasserstoff angeführt:

Angewandtes Stickoxydul . .	28,79	$= a$
Nach Zusatz von H . . .	75,98	$= b$
Nach der Explosion . . .	48,50	$= c$
Nach Zusatz von O . . .	64,06	$= d$
Nach der Explosion . . .	34,46	$= e$

Daraus ergeben sich folgende Rechnungselemente:

			$V = 1$ gesetzt
$a = V$	$= 28{,}97$	oder	1,000
$(b-c) = V_0$	$= 27{,}48$	„	0,948
$c - \frac{2}{3}(d-e) = V$	$= 28{,}77$	„	0,992.

Daraus ergiebt sich die nachstehende Volumzusammensetzung für das Gas:

Stickstoff	0,992
Sauerstoff	0,470.

Die Abweichung der gefundenen von der theoretisch berechneten Zusammensetzung, welche in einem Volumen des Gases ein Volum Stickstoff und ein halbes Volum Sauerstoff fordert, ist zwar nicht sehr erheblich, aber doch grösser, als sie bei dergleichen eudiometrischen Bestimmungen zu sein pflegt. Der theoretischen Zusammensetzung nach müsste das Volumen des verbrannten Wasserstoffes sowohl, als das des ausgeschiedenen Stickstoffes dem Volumen des angewandten Gases gleich sein:

Der Versuch giebt:

Angewandtes Gas . . .	28,97
Verbrauchter H . . .	27,28
Ausgeschiedener N . .	28,77

Diese Zahlen zeigen, dass die Verbrennung des Wasserstoffes auf Kosten des im Gase enthaltenen Sauerstoffes keine ganz vollständige war, das mithin, um befriedigendere Resultate zu erhalten, der Wasserstoffzusatz bei der Verbrennung vermehrt werden muss.

Ich habe zunächst, um mich zu überzeugen, ob es gelingt, auf eudiometrischem Wege brauchbare Resultate für das Stickoxydulgas zu gewinnen, Verbrennungen von reinem, aus salpetersaurem Ammoniak bereiteten Stickoxydul mit Wasserstoff im Eudiometer vorgenommen. Ich führe einige der dabei erhaltenen Resultate an.

I.

	Vol.	Druck	Temp. C.	Reducirtes Vol.*
Stickoxydulgas feucht	219,17	0,3013	21,6	57,297 = a
Nach Zugabe von H	398,88	0,4831	22,2	170,88 = b
Nach der Verbrennung	319,57	0,405	22,2	113,81 = c

Daraus ergeben sich folgende Rechnungselemente:

$V = 1$ gesetzt:

$a = V = 57{,}297$ oder $1{,}0000$
$(b-c) = Vc = 57{,}07$ „ $0{,}9960$.

II.

	Vol.	Druck	Temp. C.°	Reducirtes Vol.
Stickoxydulgas feucht	216,20	0,3113	21,3	58,664 = a
Nach Zugabe von H	399,17	0,4958	21,2	176,73 = b
Nach der Verbrennung	320,57	0,4167	21,2	118,43 = c

Daraus ergeben sich folgende Rechnungselemente:

$V = 1$ gesetzt:

$a = V = 58{,}664$ oder $1{,}0000$
$(b-c) = Vc = 58{,}30$ „ $0{,}9938$.

III.

	Vol.	Druck	Temp. C.°	Reducirtes Vol.
Stickoxydulgas feucht	171,06	0,2608	21,65	38,279 = a
Nach Zugabe von H	371,769	0,4586	22,3	150,750 = b
Nach der Verbrennung	316,07	0,4069	22,4	112,940 = c.

Daraus ergeben sich folgende Rechnungselemente:

$V = 1$ gesetzt:

$a = V = 38{,}279$ oder $1{,}0000$
$(b-c) = Vc = 37{,}81$ „ $0{,}9879$.

Da diese Versuchsresultate sich in genügender Uebereinstimmung mit den theoretisch berechneten Werthen befinden, so glaubte ich mich zu der Annahme berechtigt, dass man das Stickoxydul auf eudiometrischem Wege bestimmen könne, und ich ging demnach daran, solche Bestimmungen mit dem durch Zinnchlorür aus salpetrigsaurem Salze dargestellten Gase vorzunehmen.

Das aus reinem salpetrigsaurem Natrium dargestellte Gas ergab folgende Resultate:

	Vol.	Druck	Temp. C.°	Reducirtes Vol.
Stickoxydulgas feucht	268,6	0,346	22,35	80,92 = a
Nach Zugabe von H	467,17	0,556	22,0	231,99 = b
Nach der Verbrennung	369,27	0.4578	21,6	150,10 = c

Daraus ergeben sich folgende Rechnungselemente:

$V = 1$ gesetzt:

$a = V = 80{,}92$ oder $1{,}0000$
$(b-c) = Vc = 81{,}89$ „ $1{,}0118$.

---

* Reducirtes Volumen für 0°C. und 760 mm Druck.

Die Analyse einer zweiten Gasprobe, welche aus käuflichem Kaliumnitrit erhalten war, ergab folgende Resultate:

	Vol.	Druck	Temp. C.°	Reducirtes Vol.
Stickoxydulgas feucht	196,26	0,2752	21,6	46,563 $= a$
Nach Zugabe von H	368,75	0,4496	21,5	146,50 $= b$
Nach der Verbrennung	298,67	0,3664	21,75	99,299 $= c$.

Daraus ergeben sich folgende Rechnungselemente:

$V = 1$ gesetzt:

$$a = V = 46{,}563 \quad \text{oder} \quad 1{,}000$$
$$(b-c) = Vc = 47{,}201 \quad „ \quad 1{,}0136.$$

Ich habe auch eine Anzahl Bestimmungen des spec. Gewichtes vom Stickoxydul ausgeführt, auf welche ich nun näher eingehen will. Veranlasst wurde ich dazu, weil eine einzige Angabe in der Literatur existirt, welche sich auf eine Dichtenbestimmung dieses Gases bezieht. Im ersten Bande der Ann. de Chimie et de Physique vom Jahre 1816 theilt auf S. 218 Gay-Lussac mit, dass Colin im Laboratoire de l'École polytechnique eine Bestimmung der Dichte des Stickoxyduls vorgenommen und die Zahl 1,5204 gefunden habe, während die Theorie 1,5209 verlange. Ausser dieser kurzen Angabe finden sich keinerlei Bemerkungen über die Art der Ausführung der betreffenden Experimente, ebenso keine Angaben über die Temperatur, bei der dieselben vorgenommen wurden. Ich stellte mir die Aufgabe, die Dichte des Stickoxyduls bei verschiedenen Temperaturen zu ermitteln, und bediente mich zur Lösung dieser Aufgabe im Wesentlichen des von Bunsen (Ann. Chem. Pharm. **141**. 273) angegebenen Verfahrens, an welchem ich einige kleine Modificationen anbrachte, welche sich einerseits auf den Thermostaten, andererseits auf den Verschluss der Gefässe beziehen, in denen die Gase gewogen werden.

Das zu den Versuchen nöthige Stickoxydulgas wurde aus reinem salpetersaurem Ammoniak bereitet, durch Wasser, Kalilauge und Eisenvitriollösung gewaschen, durch conc. Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Auf die Dichtung des Apparates, der begreiflicher Weise aus vielen einzelnen unter einander verbundenen Theilen bestand, war die grösste Sorgfalt verwendet worden.

(Fortsetzung folgt.)

Inhalt: Armstrong, H. E., und W. A. Tilden, Ein im leichten Harzöle vorkommendes neues Cymol [illegible] — Berthelot, Thermische Untersuchungen über die basischen Salze und über den Atakamit 673; Zur Gesch[illegible] der Aether 675. — Bevan, E. J., und C. F. Cross, Chemie der Bastfaser 680. — Dumreicher, O. Preis [illegible] Einwirk. von Zinnchlorür auf die Stickstoffsauerstoffverbb. 682. — Elander, S. U., Einw. von Sulfo[illegible] auf Harnstoffe 680. — Friedel, C. und J. M. Crafts, Synthese des Hexamethylbenzols 681. — Harmsen, [illegible] Nitrometaxylolsulfonsäure 681. — Hoffmann, A. W., Sechsfach methylirtes Benzol 682. — Louguinine, W., [illegible] brennungswärme einiger Körper der fetten Reihe 675. — Meyer, E. v., Kyanäthin und daraus hervorgehende [illegible] Basen 676. — Meyer, Rich., und Alb. Baur, Hydroxylirung durch directe Oxydation 680. — Oechsner, [illegible] L. Koninck. Pyridinbasen 679. — Rechenberg, C. v., Verbrennungswärme organischer Körper 676. — Til[illegible] W. A., Harzessenz. — Urech, F., Invertirungsgeschwindigkeit von Rohrzucker 679. — Vincent, C., Sorbin [illegible] Sorbit 679. — Vincent, C., und B. Delachanal, Methylcyanid 678.

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Hierzu eine literarische Beilage von Leopold Voss in Leipzig.

or und

No. 44. Chemisches Central-Blatt. 3. Novemb. 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

NOV 22 18..

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

V. Dianin, Ueber *Trichlorphenol.* Ein Gemenge von Chlorkalklösung mit Phenol zeigt bedeutend grössere Heilkraft und antiseptische Wirkung, als jedes der einzelnen Mittel für sich. Vf. erklärt dies dadurch, dass sich beim Zusammenbringen von Chlorkalk mit Phenol sofort Trichlorphenol neben nur wenig Di- und Monochlorphenol bildet. Die gechlorten Phenole sind in dem Producte als Ca-Verbindungen enthalten, aus denen sie mit Hülfe von Säuren leicht ausgeschieden und mittels Destillation rein dargestellt werden können. Es ist dies eine bequeme Methode zur Gewinnung von Trichlorphenol. (Z. rusk. chim. obsč. **12.** 19—20. Febr. 1880. [29. Dec. 1879.] Petersburg.)

F. Fittica, Ueber *neue Nitrophenole.* Der Siedepunkt des vierten Nitrophenols liegt bei 205°. Das vierte Amidophenol wurde durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure erhalten. Der Vf. hat verschiedene Salze davon dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1535 bis 1538. 20. Sept. [19. Juli.] Marburg.)

K. Kariof, Ueber einige *Derivate des Dimethylhydrochinons.* Dimethylhydrochinondisulfosäure, deren Kalium-, Ammon- und Zinksalz; Diamidodimethylhydrochinon. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1673—77. 20. Sept. [8. Aug.] Brünn.)

K. Birnbaum und **Gregor Lurie**, Ueber die *Einwirkung von Resorcin auf Harnstoff.* Nach einer Beobachtung von Andeer giebt ein Gemenge von Harnstoff und Resorcin beim Erhitzen an der Luft ein intensiv blaues Sublimat. Zur Entstehung desselben ist der Sauerstoff der Luft nöthig. Es hat die grösste Aehnlichkeit mit dem Lackmusfarbstoffe. Aus den Versuchen, die die Vff. zur Aufklärung dieses Vorganges angestellt haben, schliessen sie, dass der Harnstoff zuerst in Cyanursäure und Ammoniak zerlegt wird, dass jene dann auf das Resorcin einwirkt, indem sie Wasser abspaltet u. einen Cyanursäuredioxyphenylenäther bildet. Das hierbei frei werdende Wasser wirkt im Entstehungsmomente zersetzend auf noch unveränderten Harnstoff ein und giebt Veranlassung zur Bildung von Ammoniumcarbonat. Diese Ansicht wird dadurch unterstützt, dass Cyanursäure und Resorcin, in eine Röhre eingeschlossen, und einige Stunden auf 250° erhitzt, ein Product liefert, welches, mit Wasser gehörig ausgewaschen, genau das Verhalten des Cyanursäuredioxyphenylenäthers zeigt. Die Vff. sind mit dem näheren Studium dieser Substanz beschäftigt. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1618—21. 20. Sept. [30. Juli.] Carlsruhe.)

Oechsner und **Koninck**, Ueber die *Darstellung von reinem Dimethylresorcin.* Gewöhnlich stellt man dasselbe durch Erhitzen eines Gemenges von Resorcin, Kali und Methyljodid dar. Man arbeitet am bequemsten in einem Autoclaven; man löst 1 Theil Resorcin in Methylalkohol, setzt $1^1/_2$ Thle. geschmolzenes und zerstossenes Kali und 3 Thle. Methyljodid hinzu und erhitzt dann im Oelbade bei 250° 5 Stunden lang. Der Druck steigt bis ungefähr 20 Atmosphären. Die Flüssigkeit mischt man mit Wasser und einem geringen Ueberschusse von Salzsäure, worauf sich sogleich eine braune Schicht abscheidet, die das Methyl- und Dimethylresorcin, sowie noch eine gewisse Menge unveränderten Resorcins enthält. Diese Schicht wird decantirt, mit Aether aufgenommen und auch die wässerige Lösung mit Aether erschöpft. Ihre ätherischen Auszüge werden vereinigt und vom Aether durch Destillation befreit. Dann setzt man Kali bis zur alkalischen Reaction hinzu und destillirt mit Wasserdampf, welcher das Dimethylresorcin mit überreisst. Ein Theil desselben bildet ölige Tröpfchen, während der andere in dem Wasser gelöst ist. Man nimmt

das Ganze wieder mit Aether auf und destillirt letzteren ab. Der Rückstand bildet eine ölige dunkelgelbe Flüssigkeit, welche stark riecht und bei 215° siedet; sie besteht aus unreinem Dimethylresorcin, welches noch eine kleine Menge von Monomethylresorcin und Resorcin enthält. Um diese zu entfernen, kann man das Product fractioniren, wobei man aber immer merkliche Verluste hat und doch kein ganz reines Präparat erhält. Ueberdies kann man, wenn man nur über kleine Quantitäten zu verfügen hat, dieses Verfahren nicht anwenden. Die Reinigung gelingt indess sehr gut, wenn man diejenige Fraction des Destillates, welche zwischen 205 und 220° übergeht, mit überschüssiger Kalilauge behandelt, dann mit Aether ausschüttelt und dieses Verfahren noch ein oder zwei Mal wiederholt. Der Aether wird dann abdestillirt und das Product noch einmal rectificirt. Gewöhnlich erhitzt sich die Substanz nach Zusatz der Kalilauge, aber die Wärmeentwickelung nimmt in dem Maasse ab, wie sich der aus Resorcin und Monomethylresorcin bestehende Rückstand vermindert. Schliesslich erzeugt die Kalilauge gar keine Temperaturerhöhung mehr und dies kann als ein Zeichen genügender Reinheit angesehen werden. Das Dimethylresorcin ist eine ölige farblose oder schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, welche das Licht stark bricht, einen angenehmen ätherischen Geruch besitzt und bei 210—212° siedet; spec. Gew. 1,075 bei 0°. (Bull. Par. **34.** 149—50. 5. Aug. Paris, Soc. Chim.)

K. Kariof, Das *Dipropylresorcin und einige Derivate desselben.* Die Darstellung dieses Aethers gelingt leicht durch Erhitzen eines Gemenges von Resorcin mit 2 Molekülen propylschwefelsaurem Kali auf 160°. Das reine Product $C_6H_4(OC_3H_7)_2$ bildet eine farblose Flüssigkeit, welche specifisch schwerer als Wasser ist und einen schwachen, wenig charakteristischen Geruch zeigt, in Wasser wenig löslich, reichlicher in siedendem, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Petroleumäther. Hiervon wurden verschiedene Chlor- und Bromderivate dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1677—79. 20. Septbr. [8. Aug.] Brünn.)

Gustav Link, Ueber *Phloroglucin- u. Diresorcinphtaleïn und deren Phtaline.* Phloroglucinphtaleïn wurde dargestellt durch Erhitzen gleicher Theile von Phloroglucin und Phtalsäureanhydrid im Oelbade bei 165—170°:

$$O<{C_6H_2(OH)_2 \atop C_6H_2(OH)_2}>C<{C_6H_4CO \atop O\text{— — |}};$$

daraus wurde durch Natronlauge und Zinkstaub Phloroglucinphtalin:

$$O<{C_6H_2(OH)_2 \atop C_6H_2(OH)_2}>C<{C_6H_4COOH \atop H}$$

dargestellt. Diresorcinphtaleïn aus Diresorcin, Phtalsäureanhydrid und Chlorzinn. Daraus durch Natronlauge und Zinkstaub Diresorcinphtalin. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1652—56. 20. Sept. [3. Aug.] München.)

H. Schwarz, *Zur Darstellung der Orcincarbonsäure, sog. Pseudoorsellinsäure.* Die Notiz von Senhofer und Brunner (S. 263) veranlasst den Vf., eine von ihm schon früher gefundene abweichende Darstellung der sog. Pseudoorsellinsäure mitzutheilen. Orcin wird mit Aetzalkalien zur Trockne gebracht und dann bei hoher Temperatur mit trockener Kohlensäure behandelt; ein der Darstellung der Salicylsäure analoges Verfahren. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1643—45. 20. Sept. [18. Juli.] Gratz.)

Oscar Jacobsen, Ueber *Anhydrosulfaminisophtalsäure.* Berichtigung gegen Remsen. Der Verf. hat sich durch nochmalige Darstellung und Analyse überzeugt, dass die Säure thatsächlich die Anhydrosäure $C_8H_5O_5NS$ (nicht $C_8H_7O_6NS$) ist. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1554—55. 20. Sept. [26. Juli.] Rostock.)

Oscar Jacobsen und **H. Lönnies**, Ueber die *α-Sulfoisophtalsäure.* (Ber. Chem. Ges. **13.** 1556—58. 20. Sept. [26. Juli.] Rostock.)

Adolf Lehne, Ueber *Paraditolylnitrosamin.* Unabhängig von Cosack (S. 523) erhielt Vf. dasselbe nach der von E. Fischer zur Darstellung der Nitrosamine empfohlenen Methode, indem er Ditolylamin mit Salzsäure und sodann allmälig mit einer concentrirten wässerigen Lösung von salpetrigsaurem Natrium versetzte. Durch rauchende Salpetersäure geht es in Hexanitroditolylamin über. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1544—45. 20. Sept. [24. Juli.] Inaug.-Diss. München.)

Adolf Lehne, Ueber *Paraditolylhydrazin.* Dasselbe wird durch Reduction des Ditolylnitrosamins in alkoholischer Lösung mittels Zinkstaub und Essigsäure erhalten. Es ist eine schwache einsäurige Base von der Formel $(C_7H_7)_2N_2H_2.HCl$. Mit Benzoylchlorid in Benzol am Rückflusskühler erhitzt, geht es in Benzoylditolylhydrazin, $(C_7H_7)_2N_2H.C_6H_5CO$, über. Durch salpetrige Säure wird es in Nitrosamin und Stickoxydul gespalten:

$$(C_7H_7)_2N_2H_2 + 2HNO_2 = (C_7H_7)_2N_2O + N_2O + 2H_2O.$$

Mit rauchender Salpetersäure entsteht Hexanitroditolylamin. Durch Oxydationsmittel wird es in Ditolylamin übergeführt. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1546—47. 20. Sept. [24. Juli.] Inaug.-Diss. München.)

S. Gabriel, Ueber eine *Base aus Phtalimid.* Aus dem blutrothen Oele, welches bei der Destillation von Phtalimid im Wasserstoffstrome über ein Gemisch von Zinkstaub und Zinkspähnen entsteht, konnte eine Base erhalten werden, deren Analyse die Zusammensetzung $C_{15}H_{12}N$ oder $C_{15}H_{11}N$ gab, über welche beiden Formeln durch spätere Versuche entschieden werden soll. Die Bildung einer Verbindung $C_{15}H_{11}N$ aus dem Phtalimid, $C_8H_5NO_2$, unter dem Einflusse reducirender Mittel liesse sich in folgender Weise erklären:

$$2C_8H_5NO_2 + H_8 = CO_2 + NH_3 + 2H_2O + C_{15}H_{11}N.$$

(Ber. Chem. Ges. **13**. 1684—86. 20. Sept. [26. Juli.] Berlin.)

E. Frankland und **A. Louis**, *Einwirkung von Zinkäthyl auf Azobenzol.* (Journ. Chem. Soc. **37**. 560—63; C.-Bl. 1880. 533.)

E. Frankland und **John Castalle Evans**, Ueber *Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzonitril.* (Journ. Chem. Soc. **37**. 563—66; C.-Bl. 1880. 533.)

E. Frankland und **Harry K. Tompkins**, *Einwirkung von Zinkäthyl auf Phenylacetonitril.* (Journ. Chem. Soc. **37**. 566—70; C.-Bl. 1880. 533.)

F. Fleissner, Ueber das *Oxyd des Tribenzylphosphins.* Die Darstellung desselben gelingt durch Einwirkung von Jodphosphonium auf Benzalchlorid, wobei zunächst ein rother Körper von der Zusammensetzung $P(C_7H_7)_3J_2$ entsteht:

$$C_7H_6Cl_2 + 2PH_4J = C_7H_7Cl + 2PH_3 + 2J + HCl$$
$$3C_7H_7Cl + 2J + PH_3 = 3HCl + P(C_7H_7)_3J_2.$$

Der rothe Körper wird dann durch Zersetzung mit Wasser oder Alkohol nach der Gleichung

$$P(C_7H_7)_3J_2 + H_2O = P(C_7H_7)_3O + 2HJ$$

in Jodwasserstoff und Tribenzylphosphinjodid gespalten. Letzteres bildet weisse, oft durchsichtige Nadeln von bedeutendem Glanze, Schmelzp. 213°, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslich. Es wurde das Platin-, Palladium-, Eisen-, Quecksilber- und Cobaltdoppelchlorid davon dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1665—67. 20. Sept. [12. Aug.] Wien.)

H. Köhler, *Verhalten einiger Chloride gegen Phosphenylchlorid.* Seine Beobachtungen über die Bildung des Phosphenylsulfochlorides (S. 312) veranlassen den Vf., auch die Einwirkung anderer Chloride zu versuchen. Einfachchlorjod giebt: Phosphenyltetrachlorid, $PCl_4C_6H_5$, und Jod; Titanchlorid: dasselbe und Titanhexachlorid; Antimonpentachlorid: das Doppelchlorid, $PCl_4C_6H_5.SbCl_5$, u. $SbCl_3$. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1626—29. 20. Septbr. [2. August.] Delft.)

H. Köhler, Ueber die *Producte der Einwirkung von Phosphorchlorür auf Benzol im Phosphenylapparate.* Es ergab sich, dass neben der Hauptreaction

$$PCl_3 + C_6H_6 = PCl_2C_6H_5 + HCl$$

im Phosphenylapparate bei der vom Vf. angewandten Temperatur (mässige Rothgluth) nur noch folgende Umsetzungen stattfinden:

$$2C_6H_6 = C_6H_5—C_6H_5 + H_2,$$
$$2PCl_3 + 3H_2 = P_2 + 6HCl.$$

Die massenhafte, und in gar keinem Verhältnisse zu dem gebildeten Diphenyl stehende Abscheidung von Kohle scheint indessen zu beweisen, dass auch eine vollkommene Spaltung des Benzolkernes dabei stattfindet, etwa im Sinne der folgenden Gleichung:

$$C_6H_6 + 2PCl_3 = 3C_2 + P_2 + 6HCl.$$

(Ber. Chem. Ges. **14**. 1623—25. 20. Sept. [28. Juli.] Delft.)

M. Völtzkow, Ueber *Phenyl-* und *Tolylsenfölglykolide.* Nachdem Liebermann und Völtzkow vor Kurzem (S. 212) das Phenylsenfölglykolid dargestellt, hat Vf. die Versuche in der Tolylreihe wiederholt. Das Paratolylsenfölglykolid

$$C_7H_7N{=}C—S—CH_2—CO \quad (C \text{ und } CO \text{ durch } O \text{ verbunden})$$

wurde durch Erhitzen von Paratolylsenföl mit Monochloressigsäure und etwas Alkohol auf 150° gewonnen. Es bildet kleine Blättchen oder Nadeln, die in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol sehr leicht löslich sind und bei 162° schmelzen. Beim Kochen mit Barytwasser zerlegt sich die Verbindung in Paratoluidin, Kohlensäure und Sulfoglykolsäure nach der Gleichung:

$$2C_7H_7N{=}C\!<\!\begin{matrix}S—CH_2\\|\\O—CO\end{matrix} + 3Ba(HO)_2 = 2C_7H_9N + 2CO_3Ba + (C_2H_2SO_3)_2Ba.$$

Das *Orthotolylsenfölglykolid* wurde wie die Paraverbindung dargestellt. Es bildet weisse, schön glänzende Nadeln, die bei 120° schmelzen, und in kaltem Alkohol, Aether,

Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol sehr leicht löslich sind. Mit Barytwasser zerlegt es sich in Orthotoluidin, Kohlensäure und Sulfoglykolsäure. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1579—80. 20. Sept. [26. Juli.] Berlin.)

E. Bamberger, Ueber *Guanylsulfoharnstoff und einige Guanylguanidine.* Zur besseren Unterscheidung empfiehlt Vf. das Thiodicyandiamin (RATHKE): *Guanylsulfoharnstoff*, und das 3fach phenylirte Substitutionsproduct desselben *Phenylguanyldiphenylsulfoharnstoff* zu nennen, indem er die Gruppe $C{<}^{NH}_{NH_2}$ mit Guanyl bezeichnet. Vf. hat folgende Verbindungen dieser Reihe dargestellt und näher untersucht. *Guanylphenylsulfoharnstoff, Phenylguanylguanidin* und *Diphenylguanylguanidin.* (Ber. Chem. Ges. **13**. 1580—84. 20. Septbr. [26. Juli.] Berlin.)

C. Liebermann und **L. Natanson**, Ueber das *Para- und Orthotolylsulfurethan.* Nachdem LIEBERMANN vor Kurzem (S. 312) nachgewiesen hat, dass dem Phenylsulfurethan die Formel $C_6H_5{-}N{=}C{<}^{SH}_{OC_2H_5}$ zukommt, haben die Verff. zur weiteren Bestätigung dieser Constitution das Phenylurethansulfür,

$$C_6H_5N{=}C{<}^{S\text{———}}_{OC_2H_5}\;{}^{\text{———}S}_{H_5C_2O}{>}C{=}NC_6H_5$$

dargestellt. Vor allen Dingen aber kam es darauf an, an einigen homologen Sulfurethanen die in der Phenylreihe gemachten Erfahrungen zu bestätigen, und deshalb wurden die Versuche in der Para- und Orthotolylreihe ausgeführt und haben ganz dieselben Resultate ergeben.

Paratolylsulfurethan, $C_7H_7{-}N{=}C{<}^{SH}_{OC_2H_7}$, wurde aus Paratolylsenföl gewonnen, indem man es mit absolutem Alkohol auf 130° erhitzte. Es bildet schöne farblose, wasserhelle Krystalle und schmilzt bei 87°.

Orthotolylsulfurethan, $C_7H_7{-}N{=}C{<}^{SH}_{OC_2H_5}$, wurde in gleicher Weise aus Orthotolylsenföl dargestellt. Es bildet ein Oel, welches in einer Kältemischung nicht erstarrt. Von beiden wurden die Silbersalze, die Aethyl- und Methyläther dargestellt.

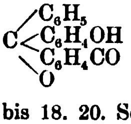
Der *Paratolylsulfurethanäther* gab beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 200° Thiokohlensäureäther und schwefelsaures Toluidin:

$$C_7H_7N{=}C{<}^{SC_2H_5}_{OC_2H_5} + H_2O = C_7H_9N + CO{<}^{SC_2H_5}_{OC_2H_5}$$

(Ber. Chem. Ges. **13**. 1575—79. 20. Sept. [26. Juli.] Berlin.)

S. Gabriel und **J. Zimmermann**, Ueber *Dinitrohydrozimmtsäure und Derivate derselben.* II. Mith. Die Vff. haben die Säure, um ihre Constitution zu studiren, noch eingehender untersucht. Sie beschreiben eine bequemere Methode der Darstellung, dann die Umwandlung derselben in Orthonitrohydrozimmtsäure, indem man zunächst die Nitroamidosäure darstellt, diese dann in die Diazonitrohydrozimmtsäure umwandelt, aus welcher man endlich mit absolutem Alkohol die Orthonitrohydrozimmtsäure darstellt. Letztere giebt bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure Hydrocarbostyril. Wird das Chlorid der Diazonitrohydrozimmtsäure mit Bromwasserstoffsäure gelinde erwärmt, so erhält man ein Gemenge von Parabromhydrozimmtsäure (Schmelzpunkt 136°) und einer Isomeren davon. Durch Nitriren der ersteren und Reduction der dadurch entstandenen Parabromorthonitrohydrozimmtsäure wurde Parabromhydrocarbostyril erhalten. Es wurde auch eine Metanitroparabromhydrozimmtsäure gewonnen. (Ber. Chem. Ges. **13**, 1680—84. 20. Sept. [12. Juli.] Berlin.)

H. Freiherr **v. Pechmann**, *Ueber die Verbindungen der Orthobenzoylbenzoësäure mit Phenolen.* Durch Erhitzen von Orthobenzoylbenzoësäure mit Phenol und Zinnchlorid auf 115—120° wurde Monoxydiphenylphtalid erhalten; davon stellte der Vf. folgende Derivate dar: Acetylmonoxydiphenylphtalid, Acetyldibrommonoxydiphenylphtalid, Monoxydiphenylmethancarbonsäure, Monoxyphenylanthranol, Monoxyphenyloxacetanthranol. (Ber. Chem. Ges. **13**. 16[illegible] bis 18. 20. Sept. [29. Juli.] München.)



P. Cazeneuve und **Imbert**, Ueber eine *neue wasserhaltige Verbindung von Chloral und Campher.* Das krystallisirte Chloralhydrat mit krystallisirtem Campher gemischt wird bald flüssig, wobei eine Temperaturerniedrigung eintritt. Die Flüssigkeit ist farblos, zäh wie Glycerin, macht Fettflecke auf Papier wie ein ätherisches Oel, schmeckt scharf und besitzt einen nahezu an Chloralhydrat und Campher erinnernden Geruch. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform, Aether und ätherischen Oelen, besitzt einen nahezu an Chloralhydrat und Campher erinnernden Geruch. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform, Aether und ätherischen Oelen, besitzt ein Rotationsvermögen von + 44° bei 19°, ist ohne Zersetzung nicht destillirbar, selbst nicht bei niedriger Temperatur und unter vermindertem Druck. Durch Wasser wird sie zersetzt, indem sich das

Chloralhydrat darin löst. Enthält das Wasser bereits eine gewisse Menge Chloralhydrat, ohne damit gesättigt zu sein, so zersetzt es die fragliche Flüssigkeit nicht. Alkohol löst die Flüssigkeit und zersetzt sie ebenfalls der Art, dass man eine alkoholische Lösung erhält, welche das Rotationsvermögen des Camphers besitzt. Wenn aber der Alkohol vorher schon eine ziemlich beträchtliche Menge Chloralhydrat enthält, so findet keine Zersetzung statt und das Rotationsvermögen des Camphers erscheint beträchtlich reducirt. Diese optische Beobachtung scheint darauf hinzuweisen, dass hier in der That eine chemische Verbindung vorliegt. Es ist jedenfalls eine unbeständige Molecularverbindung, ähnlich der des Camphers mit Alkohol. Bekanntlich tritt beim Mischen von Campher mit verschiedenen Harzen und Gummiharzen ebenfalls eine Verflüssigung ein, wobei der eigenthümliche Geruch des Camphers verschwindet. Die Vff. sind nicht abgeneigt zu glauben, dass hier ebenfalls chemische Verbindungen eintreten. (Bull. Par. **34**. 209—10. 5. Sept. Par. Soc. Chim.)

Boussingault, Ueber die *rasche Alkoholgährung*. Unter den Weinen von der internationalen Ausstellung, welche dem Vf. zur Untersuchung übergeben worden waren, befanden sich einige, bei denen die Bestimmung des Glycerins grosse Schwierigkeiten bereitete und zwar wegen eines aussergewöhnlichen Gehalts an zuckerartigen Substanzen. Diese Weine hinterliessen beim Abdampfen im Vacuum einen reichlichen klebrigen Rückstand, welcher allen Versuchen, das Glycerin und die Bernsteinsäure daraus abzuscheiden, widerstand. Es war deshalb nöthig, den Zucker zu eliminiren, und hierzu bot sich als einziges Mittel die Gährung dar.

Zu einem Weine aus den Pyrenäen, welcher 18,9 p. c. reducirenden Zucker und 20,0 Volumproc. Alkohol enthielt, setzte man auf 100 ccm 6 g Hefe, worauf die Gährung bald eintrat. Im Anfange war dieselbe ziemlich lebhaft, doch beruhigte sie sich bald. Am vierten Tage hatte sich die Flüssigkeit geklärt und es entwickelte sich keine Kohlensäure mehr. Dennoch war Zucker vorhanden, und man musste noch zweimal je 3 g Hefe zusetzen, um diesen zum Verschwinden zu bringen, was erst am neunten Tage bei einer Temperatur von 20—22° der Fall war. Diese Langsamkeit der Gährung erschien als ein Hinderniss, man musste die Ursache davon in der grossen Menge Alkohol, welcher bereits im Weine vorhanden war und durch die Gährung noch vermehrt wurde, erblicken. In der That hat Chevreul gezeigt, dass eine der Ursachen für den langsamen Fortschritt der Gährung in der progressiven Zunahme des Alkohols zu suchen ist, welcher die Eigenschaft der Hefe paralysirt. Entfernt man den Alkohol im Vacuum, so geht die Zerstörung des Zuckers weit rascher von statten. Um nun die Beseitigung des Zuckers durch intensivere Gährung zu bewirken, wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt, deren Ausgangspunkt eine Arbeit von Dumas (Ann. Chim. Phys. [5] **3**) war. Es ist bekannt, dass die Gährung um so lebhafter ist, je mehr Hefe die Flüssigkeit enthält. Dumas hat nun gezeigt, dass über eine gewisse Grenze hinaus ein weiterer Zusatz des Fermentes ohne Wirkung ist. Ferner dass bei überschüssiger Hefe die Dauer der Gährung proportional der Menge des Zuckers ist. Auf Grund aller dieser Thatsachen stellte Verfasser nun Versuche an, welche zum Zwecke hatten, während der Gährung den Alkohol und die Kohlensäure zu entfernen. Von dem obigen Weine wurden 100 ccm mit 100 ccm Wasser und mit 15 g frischer Hefe versetzt, das Gefäss im Wasserbade auf 40° erwärmt und mit einer Luftpumpe verbunden. Sobald die Gährung begonnen hatte, verdünnte man die Luft, bis die Flüssigkeit zu sieden begann, und condensirte den Alkoholdampf in einem durch Eis gekühlten Recipienten. 6 Stunden nachher war keine Spur Zucker mehr vorhanden. Unter gewöhnlichen Bedingungen dauerte bei anderen Versuchen der Process mehrere Tage. Die rasche Zerstörung des Zuckers ist gewiss zum grössten Theile auf die Beseitigung des Alkohols und der Kohlensäure zurückzuführen, jedenfalls nicht allein auf die Temperatur und die grosse Hefenmenge. Dieses ergab sich aus mehreren Parallelversuchen, welche unter sonst gleichen Umständen angestellt wurden nur mit dem Unterschiede, dass in einem Ballon *A* das Vacuum erzeugt wurde, während man einen anderen *B* fein auszog und die Gährung bei gewöhnlichem Drucke verlaufen liess. Beide Ballons standen in demselben Wasserbade bei gleicher Temperatur; in *A* blieb die Hefe nicht in Berührung mit Alkohol, während die Menge desselben in *B* immer mehr zunahm, mitunter so stark, dass die Gährung dadurch aufhörte. Um direct die Verminderung der Gährungsgeschwindigkeit einer zuckerhaltigen Substanz, welche in Berührung mit verschiedenen Mengen Alkohol ist, zu constatiren, wurden 100 ccm Alkohol von 50 p. c. und 25 p. c. mit 1 g Glykose und 4 g Hefe vermischt und bei 22° stehen gelassen. Es trat keine Gährung ein. Nach 60 Stunden fand man noch 1 g Glykose. In einem anderen Versuche vermischte man 1 g Glykose mit 100 ccm Alkohol von 15 p. c. und ferner 1 g Glykose mit 100 ccm Wasser. In der wässrigen Flüssigkeit war der Zucker in 6 Stunden vollständig verschwunden, während in der alkoholischen zu derselben Zeit noch 0,74 g vorhanden waren.

Es geht also aus diesen Versuchen hervor, dass die Gährung sowohl durch eine Erhöhung der Temperatur, als auch durch einen starken Zusatz von Hefe und durch Verminderung des Druckes beschleunigt wird. (C. r. **91**. 373—76. [16*.] Aug.)

Maumené, Ueber die von Boutroux *durch Gährung der Glykose erhaltene Säure.* —

Der Vf. bemerkt, dass er die *Hexensäure*, $C_{12}H_{12}O_{14}$, schon in seinem Traité théorique et pratique de la fabrication du sucre (1. 375, 376, 73, 90, 92, 50) angekündigt habe. Er habe gezeigt, dass sie sich sowohl bei Einwirkung von essigsaurem Kupfer unter vollständiger Reduction des Metalles, als auch durch Einwirkung von alkalischer Kupferlösung bildet. Ferner habe er nachgewiesen, dass dieselbe Säure auch bei Reduction des Quecksilberoxyds durch Zucker (VOGEL), bei der Einwirkung von Kupfersulfat auf Zucker, von Quecksilbersalzen, von Goldchlorid und von Kaliumdichromat und Schwefelsäure entstehe, dass sie mit einem Worte das erste Oxydationsprodukt des Zuckers sei. Obwohl er die Existenz dieser Säure nicht allein theoretisch, sondern auch durch Versuche festgestellt, so hat er letztere doch nicht veröffentlicht, indem er sich vorbehalten wollte, dieselben bei einer besonderen Gelegenheit zu discutiren. Aus diesem Grunde beansprucht er keineswegs die Priorität in Bezug auf Entdeckung dieser Säure. (C. r. **91.** 331. [9*.] Aug.)

H. Hänlein, Ueber die *Keimkraft der Unkrautsamen.* (Landw. Vers.-St. 465—70. Ende August. Tharandt.)

Paul Sorauer, *Giebt es eine Prädisposition der Pflanzen für gewisse Krankheiten?* (Landw. Ver.-St. **25**. 327—72. Ende August. Proskau.)

E. Wollny, Ueber den *Kohlensäuregehalt der Bodenluft.* Der Kohlensäuregehalt der Bodenluft steigt und fällt unter gleichen äusseren Verhältnissen im Allgemeinen mit der Menge der organischen Substanzen des Bodens; ein proportionales Verhältniss zwischen der Kohlensäuremenge und dem Humusgehalte trat indessen bei den Untersuchungen des Vf's. nicht hervor. Die atmosphärische Luft ist bei der Bildung der Kohlensäure im Boden wesentlich betheiligt, doch konnte durch Verdrängung der Luft durch bei dem Zerfalle der organischen Stoffe nicht betheiligte Gase die Kolensäurebildung im Boden nicht vollständig beseitigt werden. Ferner ergab sich, dass die Kohlensäurebildung unter Mithülfe niederer Organismen erfolgt. (Landw. Vers.-Stat. **25.** 373—91. Ende August. [April.] München.)

Alexander Müller, Ueber dee *Einfluss starker Spüljauchenrieselung auf den Boden.* Forts. v. S. 412. (Landw. Vers.-St. **25.** 411—27. Ende August. Berlin.)

Oscar Kellner, *Untersuchung über die Veränderung der Runkelrübenblätter beim Einsäuren in Mieten.* Infolge der eintretenden Milchsäure- und Essigsäuregährung, sowie durch Auspressen und Abfliessen leicht löslicher Bestandtheile können die Verluste eine sehr bedeutende Ausdehnung annehmen u. höher steigen, als bei allen bisher in dieser Richtung untersuchten Futterpflanzen. Wahrscheinlich aber geht mit diesen Verlusten eine Qualitätsverbesserung Hand in Hand, weil sich einerseits namentlich die leicht löslichen Mineralstoffe in dem eingemieteten Materiale auf einen geringeren Procentsatz reduciren, andererseits die in Wasser löslichen Verbindungen der Oxalsäure zum Theil durch die Gährung zerstört werden. (Landw. Vers.-Stat. **25.** 447—63. Ende Aug. Hohenheim.)

G. Hüfner, Ueber *krystallinisches Hämoglobin.* Nach des Vf.'s Beobachtungen krystallisirt der sauerstofffreie Farbstoff sehr schön und, wie es scheint, auch sehr gern aus Menschenblut, das man, verdünnt oder unverdünnt, in zugeschmolzenen Röhren der Fäulniss überlassen hat. Vf. hat, wenn das Blut einen oder zwei Monate lang bei Sommertemperatur gestanden und längst eine prachtvolle Purpurfarbe angenommen hatte, bisher jedesmal an den von der Flüssigkeit nicht bedeckten Stellen der Innenwand der Röhren, häufig in der Spitze derselben, ganze Lagen purpurrother Krystalle gefunden, die, durch ein kleines Spectroskop betrachtet, sehr schön und entschieden den charakteristischen Streifen des Hämoglobins zeigten. Die anfängliche Vermuthung, dass hier ganz andere, von der adhärirenden purpurrothen Flüssigkeit nur zufällig gefärbte, Krystalle vorlägen, hat Vf. wegen der regelmässigen Wiederkehr der Erscheinung bald fallen lassen müssen. Die Krystalle sind makroskopisch, oft über 1 mm lang. (Ztschr. physiolog. Chem. **4.** 382 bis 83. Ende Aug. [Juli.] Tübingen.)

Olaf Hammersten, Ueber das *Fibrinogen.* (PFL. Arch. **22.** 431—502. 6. Aug.)

Edlefsen, Ueber die *Ableitung der specifischen Gallenbestandtheile und des Glykogens neben Harnstoff aus der Formel des Hämoglobins* und über den *relativen Werth der aus den Blutkörperchen abzuleitenden Phosphorsäure im Harn.* (Med. Centralbl. **18.** 357—61. 4. Sept. Kiel.)

B. Demant, Ueber das *Serumalbumin in den Muskeln.* Aus den Versuchen des Vf.'s geht hervor, dass die Muskeln Serumalbumin, und zwar in sehr reichlicher Menge, enthalten, ferner scheint sein Gehalt in den Muskeln der verschiedenen Thiere ein ziemlich constanter zu sein, und bei Weitem nicht solchen Schwankungen, wie es mit dem Serumalbumin des Blutes der Fall ist, ausgesetzt zu sein. Dieses ist in Uebereinstimmung mit der Thatsache, dass das bei 47° gerinnende Muskelalbumin in den Muskeln verschiedener Thiere ebenfalls in ziemlich constanter Menge vorkommt. Der Gehalt an Muskelalbumin überschreitet nie $^1/_2$ p. c., bei Hunden und Kaninchen etwa 0,4 p. c., und er wird durch $MgSO_4$ fast vollständig gefällt, wie Vf. an einem anderen Orte nachgewiesen hat. Deshalb hält er es für gerechtfertigt, den Eiweisskörper, der im Muskelextract nach der Fällung

mit $MgSO_4$ in Lösung zurückbleibt, als Serumalbumin zu betrachten. (Ztschr. physiolog. Chem. 4. 384—86. Ende August. Strassburg.)

B. Demant, Ueber *Fäulnissproducte im Fötus*. In einem frischen, 7—8 Monate alten menschlichen Fötus konnte Vf. Phenol (oder einen phenolartigen Körper), Ammoniak, Peptone, Leucin und Tyrosin mit Sicherheit nachweisen, von denen indess die beiden letzteren erst als postmortale Zersetzungsproducte anzusehen sein dürften. (Ztschr. physiolog Chem. 4. 387—88. Ende August. Strassburg.)

W. Baumann, *Weitere Beiträge zur Kenntniss der aromatischen Substanzen im Thierkörper*. 1. Aromatische Oxysäuren; Hydroparacumarsäure; Paraoxyphenylessigsäure und Oxymandelsäure. 2. Vorkommen der Hydroparacumarsäure und Paraoxyphenylessigsäure im Organismus. 3. Fäulnissproducte der Hydroparacumarsäure: Paraoxyphenylessigsäure, Parakresol und Phenol. 4. Ueber die Fäulniss des Tyrosins und die Zersetzung desselben beim Erhitzen mit Kaliumhyperoxyd. (Ztschr. physiol. Chem. 4. 301—22. Ende Juli. Berlin.)

M. Nencki und **P. Giacosa**, Ueber die *Oxydation der aromatischen Kohlenwasserstoffe im Thierkörper*. Die Vff. führten Versuche mit Aethylbenzol, normalem Propylbenzol, Isopropylbenzol, normalem Butylbenzol, α-Isobutylbenzol und β-Isobutylbenzol aus und fanden, dass die verfütterten Kohlenwasserstoffe nur zum geringsten Theile im Organismus oxydirt werden. Der grössere Theil entzieht sich der Oxydation zum Theil wohl dadurch, dass die gefütterten Kohlenwasserstoffe nicht vollkommen resorbirt werden, zum grösseren Theile aber wohl dadurch, dass sie unverändert durch die Lungen den Organismus verlassen. Vff. vermuthen dieses deshalb, weil bei den kleineren Dosen ($2^1/_2$—4 g pro Tag) der Hund nur jeden 3. oder 4. Tag seinen Koth entleerte; andererseits, wie das namentlich aus den Versuchen mit Benzol hervorgeht, verbleibt der einmal eingeführte Kohlenwasserstoff tagelang in den Geweben, ehe er vollkommen ausgeschieden wird. Eine vollständige Oxydation der verfütterten Kohlenwasserstoffe zu Kohlensäure und Wasser ist übrigens auch nicht ausgeschlossen. Als ein allgemeines Gesetz, die Oxydation der Kohlenwasserstoffe im Organismus betreffend, kann constatirt werden, dass der Angriff des oxydirenden Sauerstoffes stets entweder den Benzolkern oder das mit dem Kern verbundene Kohlenstoffatom trifft. (Ztschr. physiol. Chem. 4. 325—38. Mitte August. Bern.)

M. Nencki und **P. Giacosa**, Ueber die *Oxydation des Benzols durch Ozon* und die *Oxydationen im Thierkörper*. Durch Einwirkung von Ozon auf reines Benzol wurde die Entstehung geringer Mengen Phenol nachgewiesen. Hieran knüpfen die Vff. Betrachtungen über die physiologische Oxydation. (Ztschr. physiol. Chem. 4. 339—44. Ende Aug. Bern.)

M. Nencki, Zur *Kenntniss der Skatolbildung*. Vf. hat eine neue Darstellungsweise des Skatols gefunden, die es ermöglicht, kleine Mengen desselben mit Sicherheit zu verschaffen. In der Absicht, die Fäulnissproducte des Gehirns zu untersuchen, hat er 500 g Rinderhirn mit 5 l Wasser, das mit Phosphorsäure schwach angesäuert wurde, bei 35° bis 40° C. der Fäulniss überlassen. Schon am dritten Tage machte sich der charakteristische Skatolgeruch bemerkbar. Die Reaction der Flüssigkeit wurde durch zeitweiligen Zusatz geringer Mengen H_3PO_4 sauer erhalten. Nach acht Tagen wurde die Flüssigkeit destillirt und Proben des stark nach Skatol riechenden Destillates färbten sich mit einem Tropfen rauchender Salpetersäure nur schwach rosaroth, ein Zeichen, dass nur Spuren von Indol vorhanden waren. Aus dem gesammten filtrirten Destillate wurde durch Zusatz von conc. Pikrinsäurelösung und Salzsäure die Pikrinsäureverbindung in rothen Krystallnadeln abgeschieden, welche auf Fliesspapier getrocknet und sodann mit wenig wässrigem Ammoniak destillirt fast reines Skatol lieferte. Die abfiltrirten und nur einmal aus heissem Wasser umkrystallisirten Krystalle hatten den Schmelzpunkt bei 95° C. und zeigten alle Reactionen des Skatols. Da das Skatol im menschlichen Dickdarm, dessen Inhalt meistens sauer reagirt, entsteht, so wurde der Versuch in der Weise wiederholt, dass man 500 g Ochsenpankreas mit 5 l Wasser acht Tage lang faulen liess und stets für die saure Reaction der Flüssigkeit durch Zusatz von verdünnter Phosphorsäure Sorge trug. Als hierauf destillirt und das Destillat wie oben verarbeitet wurde, erhielt man kein Skatol, sondern nur Indol, das einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt bei 52° C. schmolz.

Die saure Reaction der faulenden Masse schien also keinen Einfluss auf die Skatolbildung zu haben. Vf. überliess daher 750 g Hirnsubstanz mit 6 l Wasser bei 35—40° C. der Fäulniss. Die in den ersten 30 Stunden schwach saure Reaction der Flüssigkeit wurde alkalisch und blieb auch so bis zum achten Tage, wo sie, wie oben verarbeitet, reines Skatol lieferte. Der Versuch wurde mit gleichem Erfolge noch einmal wiederholt. Betonen möchte Vf., was ihm von wesentlicher Bedeutung für die Skatolgewinnung zu sein scheint, dass in diesen Versuchen die Temperatur der faulenden Flüssigkeiten durchschnittlich 36° C. war und nie über 40° C. stieg. Es ist zu erwarten, dass in den Fällen, wo nicht Skatol, sondern Indol gebildet wird, noch andere, bis jetzt noch nicht isolirte Fäulnissproducte auftreten werden. Vf. setzt diese Untersuchungen fort und wird seiner Zeit die erhaltenen Resultate, sowie auch die dabei auftretenden Mikroorganismen beschreiben. (Ztschr. physiol. Chem. 4. 371—72. Ende August. [Juni.] Bern.)

C. O. Cech, Ueber *Versuche mit Salicylsäure und Benzoësäure bei der Schlaffsucht der Seidenraupen.* (Ztschr. physiol. Chem. **4.** 373—77. Ende August. [Juni.] Petersburg.)

A. Bornträger, Ueber die *Beschaffenheit der Chininharne.* Die Möglichkeit, dass der Harn nach Chinineinnahme links drehend wird, lässt sich nicht in Abrede stellen, da es bekannt ist, dass das Chinin in den Harn übergeht. Vf. fand den 12 Stunden nach Einnahme von 0,5 g Chinin sulfuric. gelassenen Harn eines Fieberkranken 0,4 nach links drehend bei einem spec. Gew. von 1,004. Ein anderes Individuum hatte am Morgen des 4. Juni 1 g, am Abend des 5. Juni 0,5 g, und am Morgen des 6. Juni wieder 1 g Chinin. sulfuric. erhalten. Der einige Stunden nach Einnahme der letzten Dosis excernirte Harn rotirte 0,3 nach links, sein Volumen betrug 450 ccm, sein spec. Gew. 1,016. Stärkere Rotationen hat Verf. bei der Untersuchung einer grösseren Anzahl von Chininharnen niemals beobachtet, was leicht erklärlich war, da eine kalt gesättigte Lösung von dem schwefelsauren Chinin, wie es eingenommen wird, nur die Drehung —0,55 zeigte. In vielen Fällen waren die Drehungen weit geringer, häufig fehlten sie gänzlich; so rotirte von einigen 12 Stdn. nach Einnahme von je 1 g Chinin. sulfur. gelassenen Harnen der eine —0,25, der andere —0,20, andere waren optisch inactiv. Verf. bemerkt, dass die Verschiedenheiten bei den zuletzt erwähnten Harnen nicht auf erhebliche Differenzen in der Concentration zurückzuführen waren, denn die Harne waren alle von mittlerer Dichte. Vf. bemerkt ferner, dass die untersuchten Harne alle eiweissfrei waren und dass die betreffenden Individuen, von denen dieselben herstammten, keine sonstigen Arzneistoffe erhalten hatten.

Nach Reynoso (Gmelin, Handb. der Chemie 1858. **8.** 388) soll das Einnehmen von Chininpräparaten das Reductionsvermögen des Harnes steigern, eine Angabe, die Uhle nicht bestätigen konnte. Vf. hat wiederholt Harne von Fieberkranken untersucht, welche Chinin. sulfuric. eingenommen hatten, und zwar sowohl nach der Prüfungsmethode von Trommer, als auch nach der von Seegen angegebenen. Die beiden oben angegebenen stark rotirenden Harne ergaben vor und nach Entfärbung durch Thierkohle nur eine schwache Farbenreaction, die Waschwässer reducirten nicht mehr. Ebenso verhielt sich eine grössere Anzahl anderer Fieberharne nach Chiningenuss, während zwei derartige Excrete etwas stärker reducirten, indem dieselben direct und auch nach der Entfärbung mit Kohle bei längerem Stehen nach dem Kochen Spuren von Kupferoxydulhydrat absetzten: das erste Waschwasser der verwendeten Kohle ergab noch eine schwache Farbenreaction, die späteren nicht mehr. Da solche Reactionen häufig mit Fieberharnen erhalten werden, so wäre es gewagt, dieselben in unseren Fällen auf Rechnung der Chinineinfuhr setzen zu wollen. (Arch. Pharm. [3.] **17.** 118—19. 24. Aug. Marburg.)

A. Bornträger, Ueber den *Uebergang des Morphins in den Harn.* Dragendorff hat die Ansicht ausgesprochen, dass ein negatives Resultat bei der Untersuchung von Harnen nach Morphingenuss auf dieses Alkaloïd in den meisten Fällen auf eine verfehlte Abscheidungsmethode zurückzuführen sei. Im Gegensatze hierzu fand E. Vogt bei der Untersuchung der 24 stündigen Quanta der Harne eines alten Mannes, der täglich grosse Mengen Morphin zu sich nahm, das Alkaloid nach der Methode von Otto und Dragendorff nicht wieder, dagegen waren die Fäces morphinhaltig. Nach Vogt dürften somit stets bei supponirten Vergiftungsfällen durch Morphin die Fäces mit zu berücksichtigen sein, und andererseits auch manchmal bei anhaltendem Genuss ein Auftreten von Morphium im Harne nicht stattfinden.

Auch dem Vf. gelang häufig nicht der Nachweis des Morphins in einem Viertel der 24stündigen Harnmenge von Personen bei continuirlichem subcutanen Gebrauche desselben in grossen Dosen (0,5—1 g pro Tag). Andererseits gelang es wieder, in Urinen von Individuen, die weit geringere Mengen Morphium regelmässig subcutan brauchten, dieses mit aller Schärfe zu erkennen, ferner konnte Vf. regelmässig 0,05 und 0,02 g Morph. hydrochloric., die 250 ccm normalen Harnes zugesetzt wurden, wieder erkennen. Auch er hat sich der oben genannten Methode zur Prüfung auf das Alkaloïd bedient. Zur schliesslichen Erkennung desselben benutzte er, ebenso wie Vogt, das Fröhde'sche Reagens. Es kann somit unsere Untersuchungen nicht der Vorwurf treffen, dass bei denselben eine ungenügende Methode zur Erkennung und Nachweisung des Morphins angewendet worden sei. (Arch. Pharm. [3] **17.** 119—20.)

Josef Szpilman, Ueber das *Verhalten der Milzbrandbacillen in Gasen.* (Ztschr. physiol. Chem. **4.** 350—70. Ende August. Bern.)

Sotnitschewsky, *Chemische Untersuchung einer Dermoidcyste.* (Ztschr. physiol. Chem. **4.** 345—49. Ende August. Strassburg.)

G. Hüfner, Ueber die *Undurchlässigkeit der menschlichen Haut für Lösungen von Lithiumsalz.* Versuche des Vf.'s führten zu dem Resultate, dass von einer etwa 1500 qcm grossen heilen Hautoberfläche aus einer einprocentigen 30° C. warmen wässrigen Chlorlithiumlösung während einer halben Stunde, wenn überhaupt wägbaren Mengen, jedenfalls keine 50 mg Salz resorbirt werden könnten. (Ztschr. physiol. Chem. **4.** 378—81. Ende Aug. [17. Juli.] Tübingen.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Harry Baker, *Messungen an einem Diamantkrystalle aus Südafrika.* (Journ. Chem. Soc. **37**. 579—81.)

J. M. Stillmann, Ueber *Natur und Ursprung des Bernardinit.* (Sill. Amer. Journ. [3] **20**. 93—94. Ende Aug. [13. Mai.] Univ. of Calif.)

G. J. Brush und **Edward S. Dana**, Ueber *krystallisirten Danburit von Russel, St. Lawrence County.* (Sill. Amer. Journ. [3] **20**. 111—118. Newyork.)

Adolf Frantz, *Kohlen und andere Brennstoffe im Alterthume.* (B.-H.-Z. **39**, 304—6. 27. August. Halberstadt.)

A. Rüdiger, *Eisanalysen.* Verf. hat verschiedene Sorten Eis aus Teichen untersucht und gefunden, dass sämmtliche mehr oder weniger deutliche Mengen von freiem Ammoniak und stickstoffhaltigen Substanzen enthalten. (Arch. Pharm. [3] **17**. 116—118. 24. August. Homburg v. d. H.)

Franz Hulwa, *Analyse des Kanizer- oder Kainzenbrunnens unweit Partenkirchen.* Die Kainzenquelle ist fast klar, setzt aber nach einigen Stunden einen schwachen flockigen Bodensatz ab. Das Wasser riecht in frischem Zustande deutlich nach Schwefelwasserstoff. 100000 Theile desselben enthalten 58,6 Theile feste Bestandtheile, darin:

Natron	31,303	Thle.
Kali	0,4915	„
Lithion	0,0023	„
Kalk	0,5230	„
Magnesia	0,4967	„
Strontian	0,0042	„
Baryt	unwägbare Spuren	
Eisenoxyd	0,075	Thle.
Manganoxyduloxyd	0,008	„
Bleioxyd	0,005	„
Kupferoxyd	0,0082	„
Kieselsäure	1,0000	„
Schwefelsäure	2,646	„
Chlor	0,7472	„
Brom	0,002	„
Jod	0,0045	„
Gesammt-Kohlensäure	21,9000	„
davon halbgebundene in Form von Bicarbonaten	0,3700	„

Kohlensaures Natron	51,7538	Thle.
„ Lithion	0,0057	„
„ Eisenoxydul	0,1090	„
„ Manganoxydul	0,0124	„
Schwefelsaures Kali	0,9082	„
„ Natron	0,8675	„
Schwefelsaurer Kalk	1,2700	„
Schwefelsaure Magnesia	1,4901	„
Schwefelsaures Strontian	0,0070	„
Chlornatrium	1,2315	„
Bromnatrium	0,0026	„
Jodnatrium	0,0053	„
Bleioxyd	0,0050	„
Kupferoxyd	0,0082	„
Kieselsäure	1,0000	„

Der Blei- und Kupferoxydgehalt lässt sich auf die bezüglichen Erzlager im Partenkirchener Gebirge zurückführen.

(Journ. pr. Chem. [N. F.] **22**. 290—93. 3. Sept.)

J. Lawrence Smith, Ueber die *Meteoriten von Iova* vom 10. Mai 1879 und ein neues, darin vorkommendes Mineral, *Peckhamit.* (Sill. Amer. Journ. [3] **20**. 136—37. C.-Bl. 1880. 473.)

Untersuchungen über die Einwirkung von Zinnchlorür auf die Stickstoffsauerstoffverbindungen,

von

Oscar Freih. v. Dumreicher.

(Fortsetzung.)

Bei den ersten Versuchen erhitzte ich das salpetersaure Ammoniak in einer Retorte, welche nur durch ein Drahtnetz von der Flamme des Gasbrenners getrennt war. Alle bei diesen Versuchen erhaltenen Zahlen für die Dichte des Gases bei gewöhnlicher Temperatur waren gegen alle Erwartung kleiner, als sie die Theorie verlangt, und da bei dem lang andauernden Gasstrome an eine Verunreinigung mit Luft nicht zu denken war, so konnte ich mich nur zu der Ansicht hinneigen, dass ein Theil des salpetersauren Am-

moniaks durch Ueberhitzen an den Retortenwänden eine abnorme Zerlegung erfahren habe und dass dem untersuchten Gase freier Stickstoff beigemengt gewesen sei. Besser, aber noch immer nicht mit der Theorie genügend im Einklange wurden die Resultate, als ich bei weiteren Versuchen die das salpetersaure Ammoniak enthaltende Retorte im Sandbade erhitzte.

Um den durch diese ungleichmässige Erhitzung in die Versuche eingeführten Fehler zu eliminiren, vertauschte ich das Sandbad mit einem Bade von Wood'schem Metall. Nunmehr hatte ich die Erhitzung des Ammoniumnitrates vollständig in der Hand. Die Zerlegung desselben erfolgte bei vorsichtiger Leitung des Erhitzens so, dass nicht die Spur von Nebelbildung in der Retorte wahrzunehmen war, und dass die geschmolzene Salzmasse während der ganzen Gasentwickelung wasserhell blieb; dies ist unbedingt erforderlich, wenn man reines Stickoxydulgas erzielen will.

Mit dem Verschlusse der Gefässe, welche das zu wägende Gas aufnehmen sollen, hatte ich viele Anstände. Es gelang mir nicht, hier Kautschukschläuche zu erhalten, welche die Herstellung von dicht schliessenden Bunsen'schen Verschlussstücken ermöglicht hätten. Alle Kautschukröhren, die ich mir verschaffen konnte, hatten innen eine feine Rinne, welche Undichtheit veranlasste. Um dieser Misère zu entgehen, wurde beschlossen, den Verschluss der Gefässe durch dicht aufgeschliffene Glaskappen zu bewerkstelligen. Diese sind von Geissler's Nachfolger in Bonn hergestellt und haben sich so vortrefflich bewährt, dass ich dieselben für solche Apparate sehr empfehlen kann.

Um einen sicheren Verschluss der Gefässe durch diese Glaskappen herbeizuführen, wurden diese vor jedem Versuche mit Vaselin dünn bestrichen. Es ist selbstverständlich, dass die Gewichtsdifferenzen der Glaskappen durch gläserne Zusatzgewichte ausgeglichen waren, und dass die ganz geringen Differenzen, welche sich durch das jedesmalige Einschmieren mit Vaselin ergaben, vor jedem Versuche durch Wägen mit der Schwingungsmethode sorgfältig ermittelt wurden und dann in Rechnung kamen.

Von der Güte dieses Verschlusses habe ich mich durch viele Wägungen überzeugt, indem ich die Gefässe einerseits mit abgekühltem, andererseits mit erwärmtem Gase füllte, dann verschloss und von Zeit zu Zeit wog. Selbst nach mehreren Wochen war das Gewicht vollkommen unverändert geblieben *.

Es sei noch kurz erwähnt, dass die zu den Versuchen erforderliche atmosphärische Luft im Freien durch Ausfliessenlassen eines mit Wasser gefüllten grossen Gasometers angesammelt wurde und dass dieselbe eine Waschflasche mit concentrirter Kalilauge, dann ein Gefäss, das mit concentrirter Schwefelsäure benetzte Glasperlen enthielt, endlich eine mit Phosphorsäureanhydrid gefüllte U-Röhre passirte, bevor sie in das Gefäss gelangte, in dem sie dann gewogen wurde.

Das Einleiten von Stickoxydul und Luft in die Glasgefässe geschah in der von Bunsen angegebenen Weise durch capillare Glasröhrchen, die bis auf den Boden der Gefässe reichten; es wurde in allen Versuchen während drei Stunden Gas durch die Gefässe geleitet, um die in denselben befindliche Luft sicher vollständig zu verdrängen, zuletzt wurde der Gasstrom verlangsamt, damit das Gas die Temperatur der Umgebung annehmen könne.

Die Wägungen wurden genau nach Bunsen's Vorschrift, auf einer sehr guten Wage ausgeführt, welche der hiesige Mechaniker Herr A. Ruprecht

* Abbildung des Apparates auf der nächsten Figurentafel.

angefertigt hat. Die für Luft und Stickoxydul bestimmten Gefässe habe ich in den verschiedenen Versuchen vertauscht, so dass in einem und demselben Gefässe das eine Mal Luft, das andere Mal Stickoxydul gewogen wurde.

Auf die Herstellung der Gefässe, welche nach dem Ausgleiche der Inhaltsdifferenzen durch Glasfäden 269,956 ccm fassten, hatte ich alle nur mögliche Sorgfalt verwendet, desgleichen war das Auspumpen zweier Gefässe mit Hülfe einer Geissler'schen Quecksilberluftpumpe so weit getrieben worden, dass der zurückgebliebene Luftrest ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit der Resultate vernachlässigt werden konnte.

Die Dichtenbestimmungen wurden bei 10°C., bei 30°C., bei 50°C. und bei 100°C. ausgeführt und ergaben die folgenden Resultate:

Versuche bei nahezu 10°C.

Die Temperatur von nahe 10°C. konnte ich in meinem Apparate beliebig lange constant unterhalten, indem ich durch denselben einen ziemlich raschen Strom von dem Wasser der Wasserleitung des Laboratoriums fliessen liess. Ich erhielt in fünf bei dieser Temperatur angestellten Versuchen folgende Werthe:

	Gewicht des Stickoxyduls	Gewicht der Luft	Barometerstand	Gefundene Dichte des Stickoxyduls
I.	0,499834	0,327547	0,740	1,52599
II.	0,504542	0,330671	0,747	1,52666
III.	0,507278	0,332394	0,751	1,52613
IV.	0,505623	0,331165	0,748	1,52680
V.	0,501962	0,328863	0,743	1,52633

Nach dem Mittel dieser Versuchsresultate ist die Dichte des Stickoxyduls bei 10°C. 1,52638.

Versuche bei 30°C.

In diesen Versuchen stellte ich mir die Temperatur von 30°C. dadurch her, dass ich aus einem grösseren Reservoir, welches Wasser enthielt, das auf diese Temperatur erwärmt wurde, während der ganzen Versuchsdauer Wasser durch den Apparat strömen liess. Gefunden wurde Folgendes:

	Gewicht des Stickoxyduls	Gewicht der Luft	Barometerstand	Gefundene Dichte des Stickoxyduls
I.	0,47010	0,30824	0,746	1,52511
II.	0,468771	0,307323	0,744	1,52538.

Nach dem Mittel der beiden Versuchsresultate ist die Dichte des Stickoxyduls bei 30°C. 1,52524.

Versuche bei ungefähr 50°C.

Die Temperatur von 50°C. stellte ich mir in dem Apparate bei diesen Versuchen in analoger Weise her, wie bei den Versuchen bei 30°C. *

	Gewicht des Stickoxyduls	Gewicht der Luft	Barometerstand	Gefundene Dichte des Stickoxyduls
I.	0,440209	0,288793	0,739	1,52430
II.	0,445027	0,291875	0,748	1,52475

* Bei diesen Versuchen gelang es mir nicht vollständig, im Apparate die Temperatur genau auf 50°C. zu bringen, sie betrug im Versuche I. constant 48°C., im Versuche II. 49,5°C. Diese Abweichungen sind übrigens ohne Belang.

Diesen beiden Versuchen zufolge ist die Dichte des Stickoxyduls bei 50°C. 1,52452.

Versuche bei 100°C.

In diesen Versuchen durchströmte den Apparat ein ziemlich lebhafter Dampfstrom. Den dafür nöthigen Wasserdampf erzeugte ich mir in einem kleinen kupfernen, transportablen Dampfkessel, der mittels eines grossen Gasbrenners geheizt wird. Um die Abkühlung des Apparates möglichst zu vermeiden, hatte ich denselben bei diesen, sowie auch schon bei früheren Versuchen mit einer mehrfachen Lage von Flanell umgeben, welche durch Umwickeln mit schmalen Flanellbinden hergestellt und mit Schnur festgebunden war. Ich konnte bei dieser Anordnung je nach der Geschwindigkeit des Dampfstromes, die ich anwandte, während der ganzen Versuchsdauer eine Temperatur von sehr nahe 100° oder 101° C. erzielen*.

	Gewicht des Stickoxyduls	Gewicht der Luft	Barometerstand	Gefundene Dichte des Stickoxyduls
I.	0,382777	0,251368	0,746	1,52277
II.	0,385393	0,253042	0,753	1,52307
III.	0,383465	0,251630	0,749	1,52392
IV.	0,382944	0,251314	0,748	1,52375.

Das Mittel dieser vier Versuchsresultate ergiebt als Dichte des Stickoxyduls bei 100°C. 1,52336.

Aus allen soeben angeführten Dichtenbestimmungen des Stickoxydulgases haben sich demnach folgende Mittelwerthe ergeben:

Dichte bei	10° C.	1,52638
„ „	30 „	1,52524
„ „	50 „	1,52452
„ „	100 „	1,52336.

Die theoretische Dichte des Stickoxyduls (bezogen auf Luft = 1) ist 1,52327. Diese Zahl ergiebt sich, indem man das Moleculargewicht des Stickoxyduls, 44,088 (N_2 = 28,088; O = 16) (Gmelin-Kraut Handbuch. 6. Aufl. 1. 37) durch 28,943 dividirt.

Meine Untersuchungen haben demnach ergeben, dass das Stickoxydul erst bei Temperaturen, die sehr weit von seinem Condensationspunkte liegen, beim Experimente die theoretische Dichte giebt, während die Dichte bei niederen Temperaturen etwas grösser ist. Die Abweichung der bei 100° gefundenen Zahl von der theoretischen ist so unbedeutend, dass sie als in die Grenzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler fallend angesehen werden darf. —

Ich muss noch ganz besonders betonen, dass es nur durch Anwendung der grössten Sorgfalt gelingt, aus dem salpetersauren Ammoniak wirklich reines Stickoxydulgas zu erhalten. Zahlreiche Dichtebestimmungen von Stickoxydulgas, welches nicht mit der erforderlichen Sorgfalt bereitet war, haben mir viel zu kleine Werthe ergeben, und ich habe erst im Verlaufe der Arbeit nach mühevollen Versuchen den Process der Zersetzung des salpeters. Ammoniaks so beherrschen gelernt, dass die Zersetzung glatt in dem gewünschten Sinne ohne Bildung von Nebenproducten vor sich geht.

---

* Die Temperatur war im Apparate bei Versuch I. 100,1°C., bei Versuch II. 100°C., bei Versuch III. 100,2°C., bei Versuch IV. 100,2°C.

Bei einer Reihe von Bestimmungen, für welche das Stickoxydulgas aus reinem salpetersaurem Ammoniak dargestellt war, wobei jedoch durch Ueberhitzung im kleinen Maassstabe ein Nebenprocess vor sich ging, der freien Stickstoff lieferte, erhielt ich die folgenden Zahlen:

Bei	10° C.	1,5205
„	20 „	1,5219
„	18 „	1,5229
„	21 „	1,5210
„	17,5° C.	1,5203.

Diese Zahlen beweisen, dass dem untersuchten Gase Stickstoff beigemengt war. Denn alle anderen Zersetzungsproducte, die aus dem salpetersauren Ammoniak bei unregelmässiger Zerlegung entstehen können, waren durch dieselbe Reinigungsmethode, die schon früher beschrieben ist, entfernt worden. Man kann sich durch Rechnung leicht davon überzeugen, dass schon eine geringe Beimischung des Stickstoffes zum Stickoxydul die Werthe für die Dichte des letzteren ganz merklich herabdrückt.

Nach meinen Erfahrungen erhält man das Stickoxydul ganz rein, wenn man ganz reines, aus chemisch reiner Salpetersäure und reinem Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak dargestelltes Ammoniumnitrat in einer Retorte mittels eines Metallbades erhitzt und die Temperatur genau so regulirt, dass eben nur eine mässige Gasentwickelung aus der geschmolzenen Salzmasse stattfindet; die letztere erscheint dann absolut farblos und wasserklar, und über derselben sieht man nicht die Spur eines Nebels, sondern nur farbloses, vollkommen durchsichtiges Gas. Wird die Temperatur des Metallbades zu hoch gehalten, so tritt stürmische Gasentwickelung ein, man beobachtet dann in der Regel eine deutliche Gelbfärbung der geschmolzenen Salzmasse, über welcher dann im Retortenbauche, ja selbst im Retortenhalse mehr oder weniger dichte Nebel sich befinden. Stickoxydulgas, welches unter diesen störenden Einflüssen bereitet wird, enthält Stickstoff, und giebt, wie die mitgetheilten Zahlen zeigen, bei Dichtebestimmungen zu geringe Werthe.

Für die Darstellung ganz reinen trockenen Stickoxyduls empfiehlt es sich noch, das Gas, wie es aus der Retorte kommt, durch Waschen mit Wasser, Kalilauge, Eisenvitriollösung und Trocknen mit Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid zu reinigen, wie dies schon früher auseinander gesetzt wurde.

Ich möchte auf Grund meiner Erfahrungen noch auf das eindringlichste auf die erörterten Schwierigkeiten aufmerksam machen, die sich der Darstellung von reinem Stickoxydul entgegenstellen und der Meinung Ausdruck geben, dass bei manchen früheren Untersuchungen über Stickoxydul ein Gas verwendet wurde, dass freien Stickstoff enthielt.

4. *Einwirkung von Zinnchlorür auf Salpetersäure.* Die hierher gehörigen Versuche umfassen die freie Salpetersäure, das salpetersaure Kalium und den Salpetersäureäthyläther. Durch Lossen u. a. ist schon lange bekannt geworden, dass aus diesen Verbindungen bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure Hydroxylamin, und in zweiter Linie Ammoniak gebildet wird. Da das Zinnchlorür auf Stickoxyd analog einer Mischung von Zinn und Salzsäure wirkt, so war von vornherein zu erwarten, dass es auch auf Salpetersäure, deren Salze und Ester in gleichem Sinne wirken werde, und man konnte annehmen, dass diese Wirkung unter geeigneten Bedingungen ziemlich glat verlaufen würde.

Die Versuche, welche mannigfaltig variirt wurden bezüglich des relativen Verhältnisses beider Reagentien, bezüglich der Concentration und der Tem-

peratur, haben stets zwei Reactionsproducte, nämlich Hydroxylamin und Ammoniak, geliefert. Es wollte mir nicht gelingen, die Reaction beim Hydroxylamin zum Stillstande zu bringen, und da, wie schon angegeben wurde, Hydroxylamin-Chlorhydrat durch einen grossen Ueberschuss concentrirter Zinnchlorürlösung in der Wärme leicht und vollständig in Salmiak verwandelt wird, so ist anzunehmen, dass zuerst aus der Salpetersäure Hydroxylamin und aus diesem erst Ammoniak entsteht, wie dies aus den beiden folgenden Reactionsgleichungen ersichtlich wird:

$$\text{I. } NO_3H + 3SnCl_2 + 6ClH = NH_3O + 2H_2O + 3SnCl_4$$
$$\text{II. } NH_3O + SnCl_2 + 2ClH = NH_3 + H_2O + SnCl_4$$

Concentrirte Salpetersäure vom spec. Gew. 1,400 und conc. salzsaure Zinnchlorürlösung in dem Verhältnisse miteinander gemischt, wie es Gleichung I. erfordert, wirken bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam aufeinander ein. Erst nach 2 bis 3 Tagen sind in der Flüssigkeit erhebliche Mengen von Hydroxylamin nachzuweisen; dessen Menge nimmt dann noch einige Zeit zu, verringert sich aber darauf allmälig, bis schliesslich nichts mehr davon vorhanden ist, worauf man aber einen grossen Ammoniakgehalt constatiren kann. Aehnliche Erscheinungen beobachtet man, wenn die Salpetersäure im Ueberschusse zur Anwendung kommt. Es kann also keinem Zweifel unterliegen, dass das aus der Salpetersäure entstandene Hydroxylamin sofort, wenn auch nur langsam, von dem Zinnchlorür weiter verändert wird. Wenn man diese eben beschriebenen Versuche in der Wärme ausführt, so beginnt bei ungefähr 80° C. lebhafte Reaction, die Flüssigkeit wird hellgelb, dann dunkelgelb und enthält anfangs leicht nachweisbare Mengen von Hydroxylamin, am Ende der Reaction jedoch nur mehr Ammoniak.

Verdünnte Lösungen von Zinnchlorür und verdünnte Salpetersäure wirken weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch in der Wärme energisch aufeinander ein; erst nach sehr langer Zeit (nach Wochen, wenn bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet wird) enthält die Flüssigkeit etwas Hydroxylamin. In einem Versuche wurden auf 45 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1,400 321 g krystallisirtes Zinnchlorür, 300 g Salzsäure vom spec. Gew. 1,196 u. 500 ccm 90 proc. Alkohols gemengt, und diese Mischung auf dem Wasserbade in einem Kolben mit Rückflusskühler erwärmt. Nach mehrstündigem Erwärmen hatte spärliche Reaction stattgefunden, und die Flüssigkeit enthielt demgemäss kleine Mengen von Hydroxylamin.

Es wurde nunmehr der Rückflusskühler entfernt und die Erwärmung fortgesetzt. In dem Maasse, als der Alkohol verdampfte und die Flüssigkeit concentrirter wurde, konnte man beobachten, dass auch die Reaction heftiger wurde und der Gehalt der Flüssigkeit an Hydroxylamin sich steigerte. Plötzlich wurde die Reaction so heftig, dass der Kolben vom Wasserbade entfernt werden musste, das Sieden der Flüssigkeit dauerte noch einige Zeit fort und als es aufgehört hatte, enthielt die Flüssigkeit nur mehr Spuren von Hydroxylamin, dagegen reichlich Ammoniak.

Versuche mit salpetersaurem Kalium, welche, denen mit Salpetersäure entsprechend, ausgeführt wurden, haben im Wesentlichen auch dieselben Resultate ergeben.

Ich kann demnach den gewonnenen Erfahrungen zufolge nur aussagen, dass die Einwirkung von Zinnchlorür auf Salpetersäure und deren Salze keine Methode abgiebt zur vortheilhaften Darstellung grösserer Mengen von Hydroxylamin. Unter diesen Umständen hatte ich keine grosse Hoffnung, bei der Anwendung von Salpetersäureäthyläther eine viel bessere Methode zur Darstellung des Hydroxylamins zu finden, allein die Versuche, welche ich

mit dieser Verbindung anstellte, haben mich eines anderen belehrt. Unter geeigneten Bedingungen zerlegen sich Salpetersäureäthyläther, Zinnchlorür u. Salzsäure glatt im Sinne folgender Gleichung:

$$NO_3C_2H_5 + 3SnCl_2 + 6ClH = NH_3O + C_2H_6O + H_2O + 3SnCl_4.$$

Salpetersäureäthyläther und conc. salzsaure Zinnchlorürlösung wurden in einem Kolben in dem durch die eben besprochene Gleichung geforderten Verhältnisse zusammengebracht. Die beiden Flüssigkeiten schichteten sich selbstverständlich übereinander und erst nach einigen Tagen konnte man eine Aenderung in dem Volumen beider Flüssigkeiten und auch die Gegenwart von Hydroxylamin in der wässerigen Flüssigkeit wahrnehmen. Die Reaction setzte sich dann rasch fort und eines Tages enthielt der Kolben nur mehr eine einheitliche Flüssigkeit, aus welcher ungefähr 70 p. c. der berechneten Menge von salzsaurem Hydroxylamin gewonnen wurden.

Ammoniak war bei diesem Versuche nur in geringer Menge gebildet worden. Das Ergebniss des Versuches muss im Hinblick auf die Hydroxylaminbildung als ein sehr günstiges bezeichnet werden, besonders wenn man bedenkt, dass die Flüchtigkeit des Esters und das massenhaft abzuscheidende Schwefelzinn beträchtliche Verluste mit sich bringen.

Um eine innigere Berührung des Salpetersäureäthyläthers mit dem Zinnchlorür zu ermöglichen, wurden weitere Versuche in der Art angestellt, dass man der Mischung des Esters mit Zinnchlorür und Salzsäure so viel Alkohol zusetzte, bis eine homogene Lösung entstand. In der Kälte vollzog sich die Reaction innerhalb der Flüssigkeit offenbar wegen der starken Verdünnung nur langsam. In der Wärme verlief sie viel schneller. Man konnte den Gang der Operation dadurch beurtheilen, dass man beobachtete, wie ein herausgenommener Tropfen der Flüssigkeit sich gegen Schwefelwasserstoff verhielt. Das Ende der Reaction war eingetreten, wenn Schwefelwasserstoff nur gelbes Schwefelzinn fällte. Das Ergebniss dieser Versuche war ein überraschend günstiges, indem in denselben erstens nicht mehr als Spuren von Ammoniak gebildet waren, und zweitens bis 90 p. c. der Hydroxylaminmenge gewonnen wurden, welche der Rechnung zufolge aus der Menge des verwendeten Salpetersäureäthyläthers entstehen mussten. Die weingeistige Flüssigkeit ergab nach Abdestilliren des Weingeistes, Verdünnen des Destillationsrückstandes mit Wasser, Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Filtriren ein farbloses Filtrat, welches nach dem Eindampfen eine in heissem Alkohol vollkommen lösliche Salzmasse hinterliess, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol vollkommen farbloses und chemisch reines salzsaures Hydroxylamin liefert, wie die folgende Analyse zeigt:

I. 0,4818 g Substanz gaben 0,9467 g Chlorsilber und 0,0365 g metallisches Silber.

II. 0,4344 g Substanz gaben 78,5 ccm Stickstoff bei 23,1°C. und 749 mm Barometerstand *.

	Berechnet für NH_3O,HCl	Gefunden
N	20,14	20,05 p. c.
Cl	51,08	51,10 „

* Die Bestimmung des Stickstoffes wurde nach einem Verfahren vorgenommen, welches Prof. Ludwig für die Bestimmung des Gesammtstickstoffes im Harne ausgebildet hat und das im hiesigen Laboratorium seit mehr als drei Jahren zu Hunderten von solchen Stickstoffbestimmungen mit Vortheil benutzt wurde. Dieses Verfahren ist in einem am 16. April

Die gute Ausbeute von Hydroxylamin und die leichte Reindarstellung desselben durch Reduction des Salpetersäureesters mit Zinnchlorür in weingeistiger Lösung lassen diese Methode als eine sehr zweckmässige für die Darstellung des Hydroxylamins erscheinen. Lästig ist nur dabei die Entfernung der grossen Zinnmassen durch Schwefelwasserstoff und das nothwendige gute Auswaschen des Zinnsulfides. Ob man bei der von Bertoni (Ber. Chem. Ges. **13.** 206) empfohlenen Ausfällung des Zinns durch Bleicarbonat wesentlich einfacher arbeitet und günstigere Resultate erzielt, kann ich nicht entscheiden, denn ich hatte meine Versuche über Hydroxylaminbildung schon abgeschlossen, als mir die betreffende Mittheilung zu Gesicht kam.

(Schluss folgt.)

---

dies. J. in der Sitzung der k. k. Ges. der Aerzte in Wien, von Prof. Ludwig gehaltenen Vortrage mitgetheilt worden. Ein Auszug dieses Vortrages ist in den „Wien. Medicin. Blättern" Jahrg. 1880. S. 450 veröffentlicht. Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, dass in einem an beiden Enden offenen Rohre verbrannt wird. Die in einem Schiffchen abgewogene Substanz kommt zwischen eine lange Schicht von grobkörnigem Kupferoxyd und einer oxydirten Kupferdrahtspirale zu liegen. Das der letzteren entsprechende Ende ist durch einen Kork mit Bohrung verschlossen, welcher ein Rohr trägt, das mit kohlens. Mangan gefüllt ist. Nahe dem zweiten Ende enthält das Verbrennungsrohr eine frisch reducirte Kupferdrahtspirale, darauf eine oxydirte Kupferdrahtspirale und die Mündung des Rohres steht hier durch einen durchbohrten Kautschukpfropfen mit dem zur Aufsammlung des Stickstoffes dienenden Apparate in Verbindung, der im 13. Bande der Ber. Chem. Ges. S. 883 beschrieben ist. Die Ausführung der Stickstoffbestimmung bei dieser Anordnung ergiebt sich von selbst.

Inhalt: Baker, H., Messungen an einem Diamantkrystalle aus Südafrika 697. — Bamberger, E., Guanylsulfoharnstoff und einige Guanylguanidine 692. — Baumann, W., Beiträge zur Kenntniss der aromatischen Substanzen im Thierkörper 695. — Birnbaum, K., und G. Lurie, Einwirkung von Resorcin auf Harnstoff 692. — Bornträger, A., Beschaffenheit der Chininharne 696; Uebergang des Morphins in d. Harn 696. — Boussingault, Rasche Alkoholgährung 693. — Brush, G. J., und Edw. S. Dana, Krystallisirter Dauburit von Russel 697. — Cazeneuve, P., und Imbert, Eine neue wasserhaltige Verb. von Chloral und Campher 693. — Cech, C. O., Versuche mit Salicylsäure und Benzoësäure bei der Schlaffsucht der Seidenraupen 696. — Demant, B., Serumalbumin in den Muskeln 694; Fäulnissproduct im Fötus 695. — Diamin, V., Trichlorphenol 689. — Dumreicher, O. v., Einwirkung von Zinnchlorür auf die Stickstoffsauerstoffverbindungen 697. — Edlefsen, Ableitung der spec. Gallebestandtheile und des Glykogens 694. — Fittica, F., Neue Nitrophenole 689. — Fleissner, F., Oxyd des Tribenzylphosphins 691. — Frankland, E., und J. C. Evans, Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzonitril 691. — Frankland, E., und A. Louis, Einwirkung von Zinkäthyl auf Azobenzol 691. — Frankland, E., und H. K. Tompkins, Einw. von Zinkäthyl auf Phenylacetonitril 691. — Frantz, Ad., Kohlen u. andere Brennstoffe im Alterthum 697. — Gabriel, S., Eine Base aus Phtalimid 691. — Gabriel, S., und J. Zimmermann, Dinitrohydrozimmtsäure 692. — Hänlein. H., Keimkraft der Unkrautsamen 694. — Hammersten, O., Fibrinogen 694. — Häfner, G., Krystallinisches Hämoglobin 694; Undurchlässigkeit der menschlichen Haut für Lösungen von Lithiumsalz 696 — Hulwa, Fr., Kanizer- oder Kainzenbrunnen 697. — Jacobsen, O., Anhydrosulfaminisophtalsäure 690. — Jacobsen, O., und Lönnies, α-Sulfoisophtalsäure 690. — Karlof, K., Einige Derivate des Dimethylhydrochinons 689; Dipropylresorcin und einige Derivate dess. 690. — Kellner, O., Untersuchung über die Veränderung der Zuckelrübenblätter beim Einsäuren in Mieten 694. — Köhler, H., Verhalten einiger Chloride gegen Phosphenylchlorid 691; Producte der Einwirk. von Phosphorchlorür auf Benzol im Phosphenylapparate 691. — Lehne, A., p-Ditolylnitrosamin 690; p-Ditolylhydrazin 690. — Liebermann, C., und L. Natanson, p- und o-Tolylsulfurethan 692 Link, G., Phlorogluein- und Diresorcinphtaleïn und deren Phtaline 690. — Maumené, Die von Boutroux durch Gährung der Glykose erhaltene Säure 693. — Müller, A., Einfluss starker Spüljauchenrieselung auf den Boden 694. — Nencki, M., Scatolbildung 695. — Nencki, M., und P. Giacosa, Oxydation der aromatischen Kohlenwasserstoffe im Thierkörper 695; Oxydation des Benzols durch Ozon und die Oxydation im Thierkörper 695. — Oechsner und Koninck, Darst. von reinem Dimethylresorcin 689. — Pechmann, H. v., Verbb. der o-Benzoylbenzoësäure 692. — Rüdiger, Eisanalysen 697. — Schwarz H., Zur Darst. der Orcincarbons., sogen. Pseudoorsellins. 690. — Smith, J. L., Meteorite von Iova 697. — Sorauer, P., Giebt es eine Prädisposition der Pflanzen für gewisse Krankheiten? 694. — Sotnitschewsky, Chem. Untersuchung einer Dermoidcyste 696. — Stillmann, J. M., Natur u. Ursprung des Bernardinits 697. — Szpilman, J., Verh. der Milzbrandbacillen in Gasen 696. — Völtzkow M., Phenyl- und Tolylsenfölglykolide 691. — Wollny, E., Kohlensäuregehalt der Bodenluft 694.

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 45. **Chemisches Central-Blatt.** 10. Novemb. 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrganges ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

DEC 3 1880

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

G. Carnelutti, Einiges über das *Aethylnaphtalin*. Dasselbe wurde durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von α-Monobromnaphtalin und Bromäthyl in ätherischer Lösung erhalten. Es hat im Ganzen die von Fittig und Remsen angegebenen Eigenschaften. Formel $C_{12}H_{12}$; Dichte 1,0204 bei 0° und 1,0123 bei 11,9°. Das Pikrat krystallisirt in feinen citronengelben, bei 98° schmelzenden Nadeln, das Tribromäthylnaphtalin in feinen weissen Nadeln. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1671—73. 20. Sept. [14. Aug.] Rom.)

M. Richter, Ueber *Dinaphtylmethan*. β-Naphtoësäureketon wurde mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor bei 180° reducirt, wobei man einen Kohlenwasserstoff, $CH_2<^{C_{10}H_7}_{C_{10}H_7}$, erhielt. Dieses β-Dinaphtylmethan ist mit der von Grabowski aus dem Methylal und Naphtalin erhaltenen Dinaphtylmethan nicht identisch. (Ber. Chem Ges. **13.** 1728—29. 20. Sept. [13. Aug.] Genf.)

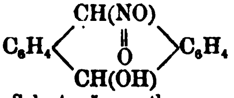
W. Knecht und **J. Unzeitig**, Ueber α- und β-*Dinaphtylenoxyd*. Zur Darstellung dieser Körper wurde die Methode von Graebe, Erhitzen von Naphtol mit Bleioxyd, benutzt. Die Bezeichnungen α und β beziehen sich nur auf die Stellungen des Sauerstoffes, wie sie sich aus denjenigen der Naphtole ergeben. In welcher Weise die beiden Kerne verbunden sind, darüber lässt sich bisher nicht entscheiden. Die Vff. beschreiben Darstellung, Verhalten und mehrere Derivate der beiden Oxyde. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1724—26. 20. Sept. [13. Aug.] Genf.)

J. v. Arx, Ueber α- und *β-Naphtylenphenylenoxyd*. Diese Verbindung wurde durch Erhitzen von α-, resp. β-Naphtol und Phenol mit Bleioxyd erhalten. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1726—28. 20. Sept. [13. Aug.] Genf.)

C. Liebermann und **L. Lindemann**, Ueber *Verbindungen des Anthracens mit Oxydationsstufen des Stickstoffes*. Die Verff. erhielten durch Einwirkung der rothen Dämpfe, welche beim Erwärmen von arseniger Säure mit Salpetersäure entstehen auf Anthracen: Salpetersäureanthracen, $C_{14}H_{10}.NO_3H$; Untersalpetersäure, $C_{14}H_{10}.2NO_2$ und $C_{14}H_{10}.N_2O_4$. Daraus wurden folgende Derivate gewonnen: Nitrosoanthron, $C_{14}H_9NO_2$; Nitrosohydranthron, $C_{14}H_{11}NO_2$ und dessen Natriumsalz; Dichloranthracentetrachlorid, $C_{14}H_8Cl_2Cl_4$; Tetrachloranthracen, $C_{14}H_6Cl_4$.

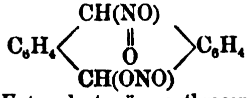
Folgendes sind die Constitutionsformeln:

I.



Salpetersäureanthracen.

II.



Untersalpetersäureanthracen.

III.

$$C_6H_4<^{CH(NO)}_{CO}>C_6H_4$$

Nitrosoanthron.

IV.

$$C_6H_4<^{CH(NO)}_{CH(OH)}>C_6H_4$$

Nitrosohydranthron.

(Ber. Chem. Ges. **13.** 1584—90. 20. Sept.)

C. Liebermann, *Reductionsversuch am Anthrachinon.* Zur Aufklärung der Constitutionsformel des aus Anthrachinon u. Zinkstaub entstehenden Anthrahydrochinons, $C_{14}H_{10}O_2$, hat Vf. in Gemeinschaft mit Spelsberg verschiedene Versuche angestellt. Durch Acetylirung der Verbindung wurden keine entscheidenden Resultate erhalten, wohl aber durch Aethylirung und Amylirung. Der Vf. gewann folgende Verbindungen: Aethyloxanthranol (Aethoxylanthron), $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH(OC_2H_5)}>C_6H_4$;

$$\text{Amyloxanthranol, } C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH(OC_5H_{11})}>C_6H_4;$$

$$\text{Dinitroäthyloxanthranol, } C_{14}H_6(NO_2)_2O<\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{H}.$$

Ferner die beiden Kohlenwasserstoffe: Aethylanthracendihydrür, $C_{16}H_{16}$ (durch Reduction von Aethyloxanthranol mittels Jodwasserstoff u. rothen Phosphor), und Amylanthracendihydrür, $C_{19}H_{22}$ (durch Reduction von Amyloxanthranol). Aus der Untersuchungsweise und dem Verhalten dieser Verbindungen leitet der Verf. für das Anthrahydrochinon die Formel $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH)}{CO}>C_6H_4$ ab; es ist indess möglich, dass daneben auch eine Hydroverbindung von der Formel $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{C(OH)}>C_6H_4$ existirt. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1596 bis 1603. 20. Sept. [13. Aug.] Berlin.)

W. H. Perkin, Ueber *Dibromanthrachinon und über davon abstammende Farbstoffe.* Gräbe und Liebermann haben zwei Processe zur Darstellung des Dibromanthrachinons beschrieben. Der eine besteht in einer Bromirung des Anthrachinons, der andere in einer Oxydation von Tetrabromanthracen. Der Vf. hat gefunden, dass man nach diesen beiden Methoden nicht identische, sondern isomere Producte erhält, welche er durch α und β unterscheidet.

α-*Dibromanthrachinon.* Dieses entsteht, wenn man Anthrachinon bromirt und durch Krystallisation aus Benzol reinigt; es ist der von Gr. und Lieberm. beschriebene Körper. Der Vf. hat es vortheilhaft gefunden, das rohe Product vor der Rectification zu destilliren. Die Analyse ergab $C_{14}H_6Br_2O_2$. α-Dibromanthrachinon schmilzt bei 145° und destillirt bei höherer Temperatur unter geringer Zersetzung. Es ist ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in siedendem Eisessig, ziemlich leicht löslich in Steinkohlentheernaphta und wird von conc. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe gelöst, durch Wasser aus der Lösung aber wieder ausgeschieden.

β-*Dibromanthrachinon.* Dasselbe wurde durch Oxydation des Tetrabromanthracens erhalten. Zu diesem Zwecke wendete man Chromsäure in Eisessiglösung an, wobei sich ein grosser Ueberschuss von Eisessig als vortheilhaft erwies. Das Oxydationsproduct wurde gewaschen, getrocknet und aus hoch siedendem Steinkohlentheeröle umkrystallisirt. Es schmilzt 30° höher, als das vorige, nämlich bei 174—75°. Gegen Lösungsmittel verhält es sich aber ziemlich so, wie der α-Körper. Es krystallisirt in Nadeln, ähnlich wie das Anthrachinon, und lässt sich unter geringer Zersetzung destilliren. Beide Verbindungen liefern, wenn sie mit Kali geschmolzen werden, Alizarin, der α-Körper daneben noch ziemliche Mengen von Purpurin. (Journ. Chem. Soc. **37**. 554—59. Aug.)

G. Lange und **Th. Steinthaler**, Ueber einen *neuen Kohlenwasserstoff aus Sequoia gigantea.* Aus den Nadeln dieses kalifornischen Riesenbaumes gewann man durch Destillation ein festes und ein flüssiges Product. Jenes konnte gut krystallisirt erhalten werden und ergab durch Analyse und Dampfdichtebestimmung die Formel $C_{13}H_{10}$. Dieser Kohlenwasserstoff ist isomer mit dem Fluoren und wird von den Vffn. Sequoien genannt. Ob die flüssigen Körper desselben zugleich mit jenen bei der Destillation erhalten wurden, ist noch nicht genau untersucht. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1656—58. 20. Sept. [9. Aug.] Zürich.)

C. Liebermann und **R. Knietsch**, Ueber die *Zusammensetzung des Aesculins und Aesculetins.* Die Darstellung folgender Derivate zeigt, dass die von Rochleder aufgestellten Rohformeln richtig, die von Schiff angegebenen Constitutionsformeln aber unzulässig sind: Acetyläskuletin, $C_9H_4O_4(C_2H_3O)_2$; Tribromäsculetin, $C_9H_3Br_3O_4$; Tribromdiacetäskuletin, $C_9HBr_3(OC_2H_3O)_2O_2$; Aeskulin, $C_{15}H_{16}O_9 + 1\frac{1}{2}H_2O$; Dibromäskulin, $C_{15}H_{14}Br_2O_9$; Dibrompentacetäsculin, $C_{15}H_9(C_2H_3O)_5Br_2O_9$; Dibromdiacetäskuletin, $C_9H_2(C_2H_3O)_2Br_2O_4$ (Ber. Chem. Ges. **13**. 1590—96. 20. Sept. [26. Juli.] Berlin.)

Edward H. Rennie, Ueber einige *Doppelsalze der Meconsäure.* Bei einer Prüfung auf Meconsäure beobachtete Vf., dass, wenn man zu einer Lösung derselben zuerst Chlorcalcium in reichlicher Menge und dann etwas Eisenchlorid hinzusetzt, ein rother Niederschlag erzeugt wird, während die darüber stehende Flüssigkeit, so lange das Eisenchlorid nicht im Ueberschusse ist, farblos bleibt. Wird aber das Eisensalz in grösserer Menge hinzugefügt, so löst sich der Niederschlag wieder und es tritt dann die bekannte blutrothe Färbung auf. Mischt man die Meconsäurelösung zuerst mit etwas Eisenchlorid und

setzt dann Chlorcalcium zu, so entsteht im Anfange kein Niederschlag, doch bildet sich ein solcher nach längerer Zeit, wenn nicht etwa das Eisensalz in sehr grossem Ueberschusse vorhanden ist.

Diese Erscheinungen deuten auf die Bildung eines Doppelsalzes hin und Vf. unterwarf dieselben daher einer näheren Prüfung. Die Meconsäure wurde zwei Mal umkrystallisirt und erwies sich bei der Analyse als vollkommen rein. Es wurde mittels derselben eine grössere Menge des rothen Niederschlages dargestellt, ausgewaschen und bei 100° einige Zeit lang getrocknet. Allein es zeigte sich bald, dass diese Temperatur nicht genügend war, um alles Wasser auszutreiben. Es wurde daher das Trocknen bei 140° vollendet, wobei noch keine Zersetzung des Salzes eintrat. Die Analyse verschiedener Präparate ergab zwar hinreichend übereinstimmende Resultate, allein es liess sich aus denselben keine wahrscheinliche Formel ableiten. Am besten stimmte noch mit dem analytischen Resultate die Formel $(C_7HO_7)_4Fe_2Ca_3 5H_2O$.

Aehnliche Resultate wurden erhalten, als man Barium oder Strontiumchlorid statt des Calciumchlorides anwandte. Zwei verschiedene Präparate des Bariumsalzes, ebenfalls bei 240° getrocknet, wurden analysirt, gaben aber Zahlen, welche noch weniger gut mit der obigen Formel übereinstimmten. Diese Verbindungen sind weniger löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser und scheiden sich aus letzterer Lösung beim Abkühlen in amorphem Zustande ab. Die Lösungen geben mit Ammoniak keinen Niederschlag und mit Kaliumeisencyanür keine Färbung, wenn nicht freie Säure zugesetzt wird. Mit Kaliumeisencyanid entsteht selbst nach Zusatz von Säure keine blaue, sondern nur eine bräunliche Färbung. Werden die Lösungen mit Schwefelsäure versetzt und mit Aether geschüttelt, so nimmt letzterer eine Säure auf, welche mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung giebt. (Chem. N. **42**. 75. 13. Aug. London.)

B. Pavlevsky, Ueber eine *Säure des Viscum album*. Vf. erhielt beim Auskochen der Pflanze mit Wasser und Salpetersäure eine in monoklinen Nadeln krystallisirende, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether unlösliche Säure vom Schmelzp. 101—103°, die mit Ca, Ba, Pb und Ag wohl charakterisirte Salze liefert und der Formel $(CH_3O_3)xHO$ entspricht. (Z. russk. chim. obsc. **12**. 23—24· Febr. 1880. [29. Dec. 1879.] Warschau.)

A. Spiegel, Ueber die *Vulpinsäure*. Der Vf. hat die Vulpinsäure in grösserer Menge aus „Cetraria vulpina“ dargestellt und aus derselben durch Erhitzen über 200°, wobei Holzgeist entweicht, das Anhydrid einer Säure, Pulvinsäureanhydrid, $C_{18}H_{10}O_4$, gewonnen. Dieses lässt sich leicht in *Pulvinsäure*, $C_{18}H_{12}O_5$, überführen. Von letzterer gewann man: ein saures und ein neutrales Silbersalz, ein neutrales Bariumsalz, ein neutrales Calciumsalz, ein Kupfersalz und Alkalisalze. Ferner: Aethylpulvinsäure, *Methylpulvinsäure* oder *Vulpinsäure*, $C_{19}H_{14}O_5$; Pulvinaminsäure, $C_{18}H_{13}NO_4$; Pulvinsäuredimethyläther und die Acetylverbindung der Vulpinsäure oder Pulvinsäureacetylmethyläther, $C_{18}H_{10}O_5(C_2H_3O)(CH_3)$. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1629—35. 20. Sept. [6. Aug.])

E. v. Gerichten, Ueber die *Apophyllensäure und das Cotarnin*. Der Vf. beschreibt eine vortheilhafte Methode zur Herstellung dieser Säure aus Cotarnin. Ihre Zusammensetzung ist $C_8H_7NO_4$; sie ist einbasisch. Beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure auf 240 bis 250° unter Druck wird Methyl abgespalten und es entsteht eine neue Säure, $C_7H_5NO_4$, welche zweibasisch und jedenfalls identisch mit der Pyridindicarbonsäure, $C_5H_3N(COOH)_2$ von Hoogewerff und van Dorp, resp. mit der Cinchomeronsäure Weydel's ist. Die Apophyllensäure ist dann als der saure Methyläther dieser Säure, $C_5H_3N{<}{COOCH_3 \atop COOH}$, aufzufassen. Hierdurch ist also ein Pyridinderivat als Abbauproduct eines Opiumalkaloids aufgefunden. Es wird dadurch sehr wahrscheinlich, dass man auch die Opiumalkaloide, gerade wie die Alkaloide der Chinarinde, als Pyridin-, resp. Chinolinderivate aufzufassen hat. Im Cotarnin selbst scheint die Gruppe $COOCH_3$ der Apophyllensäure noch enthalten zu sein, denn die Oxydation der Cotarnaminsäure von Matthiessen und Foster (des entmethylirten Cotarnins) liefert, wie das Cotarnin, Apophyllensäure. Es scheinen demnach im Cotarnin zwei Methylgruppen enthalten zu sein, von denen die eine bei 140°, die andere erst bei 240° durch Salzsäure abgespalten wird. Weitere Versuche werden darüber Aufklärung verschaffen.

Die Cotarnins., $C_{11}H_{12}O_5$, also eine stickstofffreie Säure, die Matthiessen u. Foster durch ganz gelinde Oxydation des Cotarnins mit Salpetersäure unter Methylaminabspaltung erhalten haben, konnte Vf. ebenso wenig wie Beckett und Wright wieder auffinden. Dieselbe scheint einer Verunreinigung des angewandten Cotarnins, vielleicht auch einem der stickstofffreien Abspaltungsproducte des Narcotins ihren Ursprung zu verdanken. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1630—38. 20. Sept. [6. Aug.] München.)

S. Hoogewerff und **W. A. van Dorp**, Ueber *Verhalten der Chininalkaloide gegen übermangansaures Kalium*. In der vorliegenden Arbeit geben die Vff. einige Bemerkungen über die bei der Oxydation verwendeten Alkaloide (Chinin, Cinchonin, Chinidin und Cinchonidin) und die dabei eingehaltenen Bedingungen, und beschreiben dann die *Tricarbopyridinsäure* und ihre Salze. Die vier angewendeten Alkaloide lieferten bei der Oxyda-

tion dieselbe Säure. An diese Tricarbonsäure schliesst sich eine Dicarbonsäure, welche leicht aus ersterer zu erhalten und identisch mit der von WEIDEL beschriebenen Cinchomeronsäure ist. Da die Untersuchung der aus der letzteren entstehenden Monocarbonsäuren (S. 169) noch nicht ganz abgeschlossen ist, so behalten sich die Vff. vor, die dabei erhaltenen Resultate später mitzutheilen. (Lieb. Ann. **204**. 84—118. 31. Juli.)

S. Hoogewerff und **van Dorp**, Zur *Kenntniss des Lepidins*. Aus den zwischen 250° und 270° siedenden Fractionen der bei der Einwirkung von Kali auf Cinchonin entstehenden Oele lässt sich leicht eine flüssige Base von constantem Siedepunkte in der Weise erhalten, dass man das saure Salz derselben darstellt, welches in Alkohol schwer löslich ist und durch Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel noch weiter gereinigt werden kann. Die aus diesem Salze durch Kali in Freiheit gesetzte Base siedet bei 256—58° (uncorr.) und gab bei der Analyse Zahlen, welche mit der Formel des Lepidins, $C_{10}H_9N$, übereinstimmen. In der That glauben auch die Vff., ihre Base mit letzterem identificiren zu müssen, da aus der Zusammensetzung auch die charakteristischen überchromsauren Salze beider genau übereinstimmen. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhält man aus der Base eine *Methyldicarbopyridinsäure*, und aus dieser lässt sich wiederum durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung die Tricarbopyridinsäure gewinnen, welche von den Vffn. (**79**. 232; **80**. 169) beschrieben worden ist.

Diese Erfahrungen stehen in Uebereinstimmung mit der Ansicht, dass das Lepidin ein Methylchinolin darstellt, insofern die Bildung einer Methyldicarbopyridinsäure und einer Tricarbopyridinsäure bei dieser Auffassung der Constitution der Base leicht verständlich ist. Zu erwähnen ist noch, dass das Lepidin in nicht unbeträchtlicher Menge in den durch Einwirkung von Kali auf Cinchonin entstehenden Oelen enthalten ist. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1639—40. 20. Sept. [7. Aug.])

C. R. A. Wright, Ueber *Einwirkung von Benzoylchlorid auf Morphin*. (Journ. Chem. Soc. **37**. 609—13; C.-Bl. 1880. 570.)

R. Laiblin, Ueber die *Bromderivate des Nicotins*. (Bull. Par. **34**. 151—54; C.-Bl. 1880. 571.)

Erich Harnack und **Hans Meyer**, Ueber die *Alkaloide der Jaborandiblätter. Pilocarpin und Jaborin*. (Lieb. Ann. **204**. 67—84. 31. Juli. [Juni.] Strassburg.)

A. Ladenburg, Ueber das *Hyoscin*. Reindarstellung aus dem käuflichen Producte. Zusammensetzung des Golddoppelsalzes und verschiedener Derivate. Schliesslich giebt Vf. eine Zusammenstellung der bis jetzt bekannten, stark mydriatisch wirkenden Alkaloide:

1. Atropin, $C_{17}H_{23}NO_3$, spaltet in Tropasäure, $C_9H_{10}O_3$, und Tropin, $C_8H_{15}NO$.
2. Hyoscyamin, $C_{17}H_{23}NO_3$, spaltet in Tropasäure, $C_9H_{10}O_3$, und Tropin, $C_8H_{15}NO$.
3. Hyoscin, $C_{17}H_{23}NO_3$, spaltet in Tropasäure, $C_9H_{10}O_3$, und Pseudotropin, $C_8H_{15}NO$.
4. Homatropin, $C_{16}H_{21}NO_3$, spaltet in Mandelsäure, $C_8H_8O_3$, und Tropin, $C_8H_{15}NO$.

Es geht hieraus hervor, dass die bis jetzt bekannten, in der Natur vorkommenden Mydriatica untereinander isomer sind. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1549—54. 20. Sept. [26. Juli.] Kiel.

Erich Harnack, Ueber das *Ditaïn*. Gegen O. HESSE. — Die von ihm früher ermittelte Formel $C_{22}H_{30}N_2O_4$ hält Vesf. für richtig. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1648—49. 20. Sept. [9. Aug.] Strassburg.)

Ad. Renard, Ueber die *Destillationsproducte des Colophoniums*. Darunter wurde *Hepten*, C_7H_{12}, gefunden, welches, mit Schwefelsäure behandelt, in Dihepten, $C_{14}H_{24}$, übergeht. (C. r. **91**. 419—21. [23.* Aug.] Paris.)

Edward Schunck, Ueber den *Purpur der Alten*. (Journ. Chem. Soc. **37**. 613 fgde.; C.-Bl. 1880. 571.)

S. Cannizzaro und **J. Carnelutti**, Ueber einige *Derivate des Santonins*. Der phenolartige Körper, welcher durch Schmelzen der santonigen, sowie der isosantonigen Säure mit Barythydrat schon früher (**79**. 663) erhalten wurde, ist ein Dimethylnaphtol, in welchem die beiden Methylgruppen dieselben relativen Stellungen einnehmen, wie die beiden Bromatome in GLASER's Dibromnaphtalin vom Schmelzp. 80,5—81°. Es giebt beim Destilliren über Zinkstaub Dimethylnaphtalin. (Ber. Chem. Ges. **13**. 20. Sept. [19. Juli.] Rom.)

G. Carnelutti und **R. Nasini**, Ueber das *Alkannin*. Aus dem käuflichen Alkannin wurde der reine Farbstoff durch Extraction mit schwacher Kalilauge, mehrmaliges Schütteln der indigblauen Lösung mit Aether und Fällen mittels Kohlensäure dargestellt. Er bildet eine dunkelbraunrothe, leicht zerreibliche Masse mit metallischem Reflex, welche unter 100° erweicht, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu haben. Die Analyse ergab: $C_{15}H_{14}O_4$ (PELLETIER $C_{17}H_{10}O$; BOLLEY und WYDLERS, $C_{35}H_{20}O$). Ein Acetylderivat, $C_{15}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$, wurde dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1514—16. 20. Sept. [Juli.] Rom.) —

7. Analytische Chemie.

E. Reichardt, *Anwendung des Broms in der Analyse.* Vf. hat schon früher (**74**. 502) auf die grosse Brauchbarkeit des Broms für die qualitative und quantitative Analyse hingewiesen, aber trotzdem, dass es auch von mehreren anderen Seiten empfohlen wurde, ist dessen Anwendung doch eine wenig verbreitete. Brom oxydirt Schwefel und Sulfide so rasch, dass man in wenigen Augenblicken mit Lösungen u. s. w. fertig ist, wozu man sonst viel Zeit und Material braucht. Kupfergies und Fahlerz lösen sich in kürzester Zeit, Schwefelkies ist etwas widerstandsfähiger und verlangt feinste Zertheilung des Materials und längere Einwirkung von überschüssigem Brom. Der Schwefel wird zu Schwefelsäure oxydirt, und die Metalle werden in die entsprechenden Oxyde verwandelt. Die Verwendung des Broms bei Schwefel und den Kiesen hat an und für sich einen wesentlichen Vortheil in der Beschaffenheit des Broms selbst. Wird der zu lösende Stoff in einem Kochfläschchen mit wenig Wasser überschüttet, hierauf Brom zugegeben, so gelangt dasselbe vermöge seiner Schwere zu der am Boden lagernden Substanz und kommt damit in unmittelbare Berührung. Meist tritt dann von selbst Erwärmung ein, und verläuft die Bromirung glatt bis zur Lösung. Da Brom einwerthig ist und ein hohes Aequivalentgewicht hat, so bedarf man ziemlich viel davon, beispielsweise zu 1 Theil Schwefel die 15fache Menge. Das ist auch wohl die Ursache der Scheu vor der Anwendung des Broms. Bei öfterem Gebrauche erlangt man jedoch leicht eine gewisse Gewandtheit in der Handhabung desselben, und die geringe Belästigung durch die Dämpfe des Broms will nichts bedeuten gegenüber den Vortheilen bei der Lösung. Bromwasser eignet sich ganz vorzüglich zur Zerstörung des Schwefelwasserstoffs und zur Lösung der gefällten Sulfide bei der qualitativen oder quantitativen Analyse. Frisch gefällte Schwefelmetalle, wie man sie bei der gewöhnlichen qualitativen Analyse erhält, werden fasst augenblicklich durch Bromwasser gelöst, auch HgS, As_2S_3, Sb_2S_3 u. s. w.; die Lösung geht so rasch, dass man das Bromwasser nur auf das Filter aufzuspritzen braucht; ein Uebermass von Brom verräth sich leicht durch die Färbung und kann durch gelindes Erwärmen der Lösung sofort beseitigt werden. Erwägt man, welche Mengen von starken Säuren man gebraucht oder zu nehmen gewöhnt ist zur Oxydation der Sulfide, wie lästig ein Uebermass dieser Säuren wird, oder wie unangenehm die Verpuffung mit Salpeter ist, so ist im Vergleich damit die Lösung durch Bromwasser eine sehr leichte Arbeit. Empfiehlt sich somit das Bromwasser als ausgezeichnetes Lösungsmittel der Sulfide bei der qualitativen Analyse, so ist es nicht minder empfehlenswerth bei quantitativen Bestimmungen. Hat man beispielsweise Schwefelarsen im Gemenge mit noch so viel Schwefel und lässt über ein solches Gemisch Bromwasser filtriren, so enthält das Filtrat alles Arsen als Arsensäure, und kann dieselbe nach nach Uebersättigen mit Ammoniak sofort mit Magnesiamischung bestimmt werden. Mengen von $^1/_2$—1 mg werden mit grösster Genauigkeit dem Schwefelniederschlage entzogen und können quantitativ ermittelt werden, während die Reaction noch bei $^1/_{10}$ mg ganz zweifellos eintritt. Schwefelwasserstoff giebt mit Bromwasser Schwefelsäure, und ebenso verhalten sich die unterschwefligsauren Salze. Um die Anwendung des Bromwassers zu erleichtern, empfiehlt Vf. eine besondere Bromspritzflasche, deren beide Röhren mit Glashähnen versehen sind. Schliesst man nach dem Gebrauche zuerst den vor dem Munde befindlichen Glasshahn, so kann man ohne jede Belästigung Bromwasser übertragen. (Corr.-Bl. analyt. Chem. 1880. Nr. 12. Pharm. C-H.. **21**. 227—28. 1. Juli. Jena.)

H. Schwarz und **P. Pastrovich**. *Zur Elementaranalyse von organischen Salzen der Alkalien und alkalischen Erden.* — Die Vff. empfehlen hierzu das organische Salz mit überschüssigem, höchst fein zertheilten, reinen Chromoxyd (durch Glühen von Quecksilberchromat erhalten) zu mischen, das Gemenge in ein Platin- oder Porzellanschiffchen zu übertragen und in das, zu $^2/_3$ seiner Länge mit körnigem Kupferoxyd gefüllte Verbrennungsrohr zu bringen und die Verbrennung zuletzt im Sauerstoffstrom in bekannter Art zu Ende zu führen. Hierbei werden die Carbonate der Alkalien und alkalischen Erden gänzlich in neutrale Chromate verwandelt, die Kohlensäure also vollständig gewonnen. Selbst stickstoffhaltige Substanzen lassen sich so ohne Gefahr der Bildung von Stickoxyden verbrennen, wenn man nur durch Mässigung des Sauerstoffstromes im Anfang dafür sorgt, dass das vorgelegte metallische Kupfer bis zuletzt unoxydirt bleibt. Wird nach dem Erkalten das Schiffchen vorsichtig herausgezogen, so lässt sich durch die Bestimmung der darin enthaltenen Chromate auch die in den Salzen vorhandene Basis genau bestimmen. Bei den löslichen Alkalichromaten geschieht dies am einfachsten mittels einer $^1/_{10}$ normalen Bleilösung, die man zu der aus dem Schiffcheninhalte erhaltenen wässerigen Lösung so lange zufliessen lässt, bis eine herausgenommene Probe einen Tropfen Silberlösung nicht mehr roth färbt. Bei den Chromaten der alkalischen Erden verfährt man bequemer nach der älteren Methode, indem man den Schiffcheninhalt mit einer sauren Eisenchlorürlösung von bekanntem Gehalte im Ueberschusse versetzt und das nicht oxydirte Eisenoxyd im Filtrate mit titrirten Chamäleon zurücktitrirt. Nur bei explo-

sivischen Nitroproducten, wie z. B. Kaliumpikrat, ist es nöthig, die Substanz zuerst mit Chromoxyd und dann mit einem Ueberschusse von Kupferoxyd zu mischen. Die Trennung des gebildeten Chromates von dem Kupferoxyd macht keine Schwierigkeiten. Wenn man zur Analyse von Carbonaten dieselbe Methode anwenden will, steht dem natürlich nichts im Wege. Die Vff. geben schliesslich eine Reihe von Analysen, welche die Brauchbarkeit der Methode darthun. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1641—43. 20. Sept. [31. Juli] Graz.)

Eggertz, Ueber die *Bestimmung des Phosphors im Eisen und in Eisenerzen.* Bemerkung des Vfs. gegen eine Kritik, welche Korschelt über des Vfs. Methode, die im Jahre 1859 bekannt gemacht wurde, in den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses 1877, 267, veröffentlicht hat. (Chem. N. **42.**, 87—88, 20. Aug.).

Aleb. Haswell, Zur *quantitativen Bestimmung des Phosphors im Eisen und Stahl.* — Diese Methode beruht auf der vollständigen Fällbarkeit der Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammon in einer mit Salpetersäure stark angesäuerten Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd und Wägen der nach bekannter Methode zu erhaltenden pyrophosphorsauren Magnesia. Die Eisen- oder Stahlspäne werden zu dem Zwecke mit einer ungefähr 7 procentigen Lösung von Kupferchlorid-Chlorammonium in gut verkorktem und zur Abkühlung in kaltem Wasser einzustellendem, der Flüssigkeitsmenge entsprechend grossem Kolben unter wiederholtem Aufschütteln durch etwa 12 Stunden digerirt. Bei Anwendung concentrirterer Lösungen und ohne Einkühlen, bei welcher allerdings die Auflösung der Späne viel rascher erfolgt, wurde stets Entwicklung übelriechender Gase, Kohlenwasserstoffe, möglicherweise Phosphorwasserstoff und Kieselwasserstoff, deren Nachweisung und Bestimmung einer späteren Arbeit vorbehalten wird, bemerkt, was offenbar auf parallel laufende Reactionen deutet, welche Verluste an den quantitativ zu ermittelnden negativen Bestandtheilen des Eisens veranlassen müssen. Nach erfolgter Reaction wird die Lösung von Eisenchlorür, welche bei Anwendung der stöchiometrisch berechneten Menge des Kupferdoppelsalzes nahezu vom Kupfer frei ist, vorsichtig vom Rückstande abgegossen und derselbe, der ausser dem schwammförmig ausgeschiedenen Kupfer sämmtliche negative Elemente des Eisens (Kohlenstoff, Silicium, Schwefel und Phosphor) an Eisen gebunden enthält, wiederholt mit destillirtem Wasser gewaschen. Die mehr oder weniger trüben Waschwasser werden zur Vorsicht, da sie möglicherweise von den zu bestimmenden Bestandtheilen suspendirt enthalten, filtrirt und das getrocknete Filter eingeäschert. Der Rückstand im Kolben wird durch allmählichen Zusatz von concentrirter Salpetersäure und schliessliches Erwärmen oxydirt und nach beendeter Reaction in eine Schale gespült. Nachdem obige Filterasche hinzugebracht wurde, wird im Wasserbade zur Abscheidung der Kieselsäure eingedampft. Nach dem Eintrocknen wird unter Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmassregeln die kohlehaltige Kieselsäure abfiltrirt und zur weiteren Reindarstellung und Bestimmung mit kohlensaurem Kalinatron im Platintiegel geschmolzen und abermals auf bekannte Weise mittels Salpetersäure ausgeschieden, filtrirt und als anhydrische Kieselsäure gewogen. Im Filtrate wird etwa hier vorhandene Phosphorsäure mittels molybdänsaurem Ammon gefällt, und die Fällung auf dasselbe Filter der aus dem ersten Filtrate gefällten und filtrirten Phosphorsäure gebracht. Das tiefblaue Filtrat der kohlehaltigen Kieselsäure, welches die Hauptmasse der Phosphorsäure neben salpetersaurem Kupferoxyde enthält, und das bei Anwendung von etwa 10 g Stahlspänen 200 bis 300 ccm beträgt, wird mit molybdänsaurem Ammon im Ueberschusse versetzt und auf dem Wasserbade durch längere Zeit erwärmt, wobei sämmtliche Phosphorsäure vollständig als phosphormolybdänsaures Ammon ausgefällt wird. Zu bemerken ist, dass bei Anwendung der nach Lipowitz mittels weinsaurem Ammon bereiteten Lösung der Molybdänsäure die Phosphorsäure neben Kupfer gar nicht oder nur unvollständig gefällt wird. Die nun erhaltene Fällung der Phosphorsäure wird auf bekannte Weise in die der phosphorsauren Ammonmagnesia umgewandelt und als Magnesiapyrophosphat gewogen. Um sich von der Verlässlichkeit dieses Verfahrens, von der vollständigen Ausfällbarkeit der Phosphorsäure neben Kupfersalzen, zu überzeugen, wurde eine mit Salpetersäure stark angesäuerte Lösung von salpetersaurem Kupfer, deren Kupfergehalt gleich jenem war, wie er bei der Behandlung der Stahlspäne erhalten wird, mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron von bekanntem Gehalte in dem Verhältnisse gemischt, dass die Phosphormenge der des Stahles entsprach, und darin die Phosphorsäure mittels molybdänsaurem Ammon ausgeschieden und als phosphorsaure Magnesia gewogen. 12 g Kupferspäne wurden in Salpetersäure gelöst und die Lösung mit 20 ccm Natronphosphat, wovon 100 cc 0,224 g Phosphorsäure enthielten, gemischt und darin die Phosphorsäure = 0,057 g gefunden. Die berechnete Phosphorsäure beträgt 0,0448 g. Zur Phosphorbestimmung in einem Roheisen wurden 4,6597 g Späne mit einer Lösung von 25 g Kupferchloridchlorammonium in 350 ccm Wasser digerirt und auf beschriebene Weise verfahren. Der Phosphorgehalt wurde = 0,0983 p. c. gefunden. Derselbe betrug nach der Methode von Fresenius (bestimmt durch Lösen der Späne in Salpetersäure, Reduciren mittels schwefliger Säure und Fällen der Phosphorsäure als basisch phosphorsaures Eisenoxyd und dessen Weiterbehandlung) 0,097 p. c. In einem Bessemer Flusseisen wurden zwei Phosphorbestimmungen durch Digeriren von

10,8379 g und 9,884 g Späne mit einer Lösung von 50 g Kupferchloridchlorammonium in 700 ccm Wasser bestimmt und gefunden 0,0183, bezw. 0,0124 p. c. Phosphor. Silicium wurde 0,1098 p. c. gefunden und beträgt nach anderer Methode bestimmt 0,115 p. c.

Diese Methode der Phosphorbestimmung in Eisen und Stahl ist bei gleicher Genauigkeit einfacher und rascher ausführbar wie die älteren Methoden und gewährt gegenüber dem jetzt häufig in Anwendung stehenden Verfahren, die Späne in Kupferchloridchlorammonium zu digeriren und das gefällte Kupfer durch einen Ueberschuss des Kupferdoppelsalzes wieder aufzulösen, den Vortheil, dass, abgesehen von dem geringeren Gebrauche obigen Reagenzes und damit verbundenen Vermeidung möglicher Verluste, besonders an Phosphor, sogleich eine concentrirte Lösung erhalten wird, in welcher die Phosphorsäure ohne weiteres gefällt und quantitativ bestimmt werden kann. Auch Schwefel in Eisen und Stahl lässt sich in dem nach diesem Verfahren erhaltenen Lösungen quantitativ ermitteln und wird Vf. seinerzeit Beleganalysen darüber mittheilen. (Pol. J. **237**. 314—316, Mitte Aug. Wien).

A. W. Hofmann, Ueber *Erkennung und Bestimmung kleiner Mengen von Schwefelkohlenstoff*. Der Vf. hatte Veranlassung, das russische Senföl aus dem Samen von Sinapis auf einen angeblichen Gehalt von Schwefelkohlenstoff zu prüfen. Das gewöhnliche Verfahren (Abdestilliren der Probe, Mischen mit absolutem Alkohol, Versetzen mit alkoholischem Kali, Erhitzen zum Sieden, Versetzen mit Essigsäure und Kupfersulfat, worauf das charakteristische xanthogensaure Kupfer fällt), ergab ein negatives Resultat. Eine geringe Modification des Versuches gestattete aber alsbald die Gegenwart des Schwefelkohlenstoffes mit Leichtigkeit zu erkennen. Zu dem Ende wurde ein Ballon mit etwa 50 g des zu prüfenden Senföles in ein Wasserbad gestellt, der Hals desselben mit einem Entbindungsrohre versehen, dessen Mündung in alkoholisches Kali eintauchte und alsdann durch beide Flüssigkeiten ein langsamer Luftstrom geleitet. Schon nach wenigen Stunden entstand nach Zusatz von Essigsäure und Kupfersulfat ein intensiv gelber Niederschlag, wodurch die Gegenwart von Schwefelkohlenstoff in dem Oele aus Sinapis juncea unzweifelhaft nachgewiesen war. Die quantitative Bestimmung des Schwefelkohlenstoffes in der Form von Kupferxanthogenat scheiterte an der leichten Zersetzung des Xanthogenates. Dagegen wurde eine brauchbare Methode unter Einwirkung von Triäthylphosphin gefunden. Die Probe wird in einer tubulirten Retorte im Wasserbade erhitzt. Die Retorte steht mit Kühler und Vorlage in Verbindung, und an diese reihen sich drei weite Probirröhren, welche zunächst Natronlauge, und auf dieser schwimmend, eine ätherische Lösung von Triäthylphosphin enthalten. Nun wird ein Strom trockener Kohlensäure durch das erwärmte Senföl geleitet, welcher den ganzen Apparat durchströmt. Ist Schwefelkohlenstoff vorhanden, so färbt sich schon nach kurzer Frist die Triäthylphosphinlösung in dem der Vorlage nächsten Probirrohre rosenroth, und bald erscheinen auch die schönen morgenrothen Prismen der Verbindung $(C_2H_5)_3PCS_2$. Man setzt nun den Versuch mehrere Stunden lang fort. Sollte sich die Röthung in dem dritten Rohre zeigen, so ist dies ein Zeichen, dass das Triäthylphosphin in den vorhergehenden verbraucht ist, und man muss dann den Process unterbrechen, um diese dritte Röhre direct mit der Vorlage zu verbinden und die beiden anderen von Neuem mit Triäthylphosphinlösung zu beschicken. Schliesslich wird die ganze Menge der ausgeschiedenen Krystalle auf einem gewogenen Filter gesammelt, im Vacuum getrocknet und auf die Wage gebracht. 100 Gewichtsthle. dieses Niederschlages entsprechen 39,1 Thln. Schwefelkohlenstoff. Die Methode wurde mehrfach geprüft und brauchbar gefunden. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1732—37. 20. Sept. [26. Juli.] Berlin.)

J. Spear Parker, Ueber die *verschiedenen Zustände des Kohlenstoffes im Stahle* und deren Einfluss auf die Färbung der Lösung bei der Eggertz'schen *Kohlenstoffbestimmung*. (Chem. N. **42**. 88—89. 20. Aug.)

Robert Otto, Ueber die *Auffindung des Zinks bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen*. Nach einer Mittheilung von Chapuis (**78**. 520) soll man das Zink bei der Analyse unter gewissen Bedingungen nicht an der normalen Stelle im Schwefelammoniumniederschlag, sondern quantitativ innerhalb des Niederschlagsfinden, welchen man beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die auf übliche Weise durch „Zerstörung" der zu untersuchenden organischen Substanzen mittelst Salzsäure und Kaliumchlorat entstehenden Flüssigkeit (F) erhält, falls nämlich die bei dieser Operation sich ergebende stark salzsaure Lösung vorher mit Ammoniak gesättigt und dann wieder schwach angesäuert wird. Chapius führt diese Fällung des Metalls als Schwefelverbindung durch Schwefelwasserstoff auf den Umstand zurück, dass bei der „Zerstörung" der organischen Substanzen organische Säuren entstehen, welche sich bei Neutralisation der Flüssigkeit (F) (wie natürlich die Salzsäure) mit Ammoniak verbinden, beim Ansäuern mit Salzsäure aber unter Bildung von Chlorammonium wieder frei werden, so dass, mässigen Zusatz jener Säure vorausgesetzt, F organischen Säuren ihre saure Beschaffenheit verdanken und demnach die zur Fällung des Zinks günstigsten Bedingungen darbieten muss. Chapuis empfiehlt deshalb beim Nachweis von Zink in Vergiftungsfällen dasselbe, „nachdem man mit Ammoniak neutralisirt und dann wieder angesäuert hat", in dem Schwefelwasserstoffniederschlage zu suchen. Diesem

Vorschlage gegenüber scheint es nicht überflüssig, darauf aufmerksam zu machen, dass, wenn man „F“ falls sie einen grossen Ueberschuss von Salzsäure enthalten sollte, durch Verdampfung von derselben befreit, wie in der „Ausmittelung“ empfohlen ist, das Zink selbstverständlich niemals im Schwefelwasserstoffniederschlage auftritt und keine Indikation dafür vorliegt, von diesem, in Deutschland allgemein üblichen Verfahren Abstand zu nehmen. Dieser Methode der Entfernung des Uebermasses an Säure liesse sich allenfalls, mit Hinweis auf die bekannte Beobachtung von Mayrhofer, wonach sich bei Destillation einer Arsensäure enthaltenden Salzsäure von hohem specifischen Gewichte Arsenchlorür (neben freiem Chlor) bildet, der Vorwurf machen, dass dabei eventuell ein Verlust von Arsen als Arsenchlorür stattfinden könne — diesem lässt sich jedoch in einfachster Weise durch eventuellen Zusatz von etwas Wasser vor dem Eindampfen der sauren Flüssigkeit begegnen, ein Verfahren, welches von Vf. schon bei der Prüfung grosser Mengen Salzsäure auf Spuren von Arsen empfohlen wurde. Auch dürfte zu Gunsten der bislang üblichen Methode der Umstand sprechen, dass bei der Fällung des Zinks mittels Schwefelammonium nach vorhergehender Behandlung der salzsauren Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff und Entfernung etwa vorhandener Barytverbindungen mittels Schwefelsäure, sofort relativ reines Schwefelzink erhalten wird, wenn man nach dem Zusatz des Fällungsmittels durch Essigsäure ansäuert, während der aus „organisch-saurer“ Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällten Zinkverbindung die bekannten anderen Schwefelmetalle, auf welche man doch in den meisten Fällen auch Rücksicht zu nehmen hat, beigemengt sein können. Versuche, welche in des Vfs. Laboratorium auf seine Veranlassung von Damköhler angestellt wurden, bestätigen übrigens durchaus, dass, wenn man nach dem Vorgange von Chapuis verfährt, das Zink bereits durch Schwefelwasserstoff resp. vollständig oder grösstentheils gefällt wird. Dass der letzte Grund des Gefälltwerdens des Zinks durch Schwefelwasserstoff unter den angegebenen Bedingungen in der Bildung von organischen Säuren bei der Behandlung der organischen Substanzen mit Salzsäure und Kaliumchlorat zu suchen ist, hält Vf. mit Chapuis im höchsten Grade für wahrscheinlich, um nicht zu sagen für gewiss. Vf. erinnert bei dieser Gelegenheit an die in seiner Abhandlung: Ueber Darstellung von Schwefelwasserstoff bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen (1879) mitgetheilte Beobachtung, dass die aus der Zerstörung von Fleisch oder Gemüse sich ergebende Flüssigkeit beim Uebersättigen mit Ammoniak oft eine reichliche Menge von Chloroform fallen lässt, sowie an den daraus gezogenen Schluss, dass bei der Zerstörung jener Substanzen Chloralhydrat entstehe. Auch bei den jetzigen (mit Fleisch und Gemüse) wurde beim Neutralisiren der sauren Flüssigkeit mit Ammoniak Chloroform-Geruch beobachtet. (Arch. Pharm. [3.] **17**. 100—102, 24. Aug. Braunschweig.)

E. H. Liveing, *Entdeckung und Messung entzündlicher Gase in den Gruben.* Das Princip, nach welchem der Vf. einen neuen Apparat construirt hat zur Nachweisung und Messung entzündlicher Gase in den Gruben, ist folgendes: Ein Gemisch von Sumpfgas und Luft, in welchem ersteres weniger als 5 p. c. beträgt, ist nicht explosiv und nicht im Stande, seine eigene Verbrennung zu unterhalten, weil der Erwärmungswerth des CH_4 nicht genügt, um einen grossen Ueberschuss atmosphärischer Luft bis zur Entzündungstemperatur zu bringen. Wenn aber ein solches Gemisch einem hinreichend erwärmten Objecte exponirt wird, namentlich Platin, dann wird es in unmittelbarer Berührung und in der Nähe brennen, und dadurch die Temperatur des Objectes steigern, und zwar um so mehr, je grösser der Procentgehalt des Gases ist.

Der Apparat besteht im Wesentlichen aus zwei Platinspiralen, von denen die eine in einem kleinen Glasrohre mit reiner Luft eingeschlossen ist, und die andere in einem Cylinder aus Drahtgaze (mit Glasende) der zu untersuchenden Luft exponirt wird. Beide werden in den Kreis einer elektrischen Maschine eingeschaltet und zum Glühen gebracht. Ist die Luft rein, dann leuchten beide Spiralen gleich stark; enthält die Luft des Raumes $^1/_4$ p. c. CH_4, so leuchtet die Spirale im Drahtcylinder 1,24mal stärker, bei $^1/_2$ p. c. CH_4 1,65mal stärker, bei 1 p. c. CH_4 2,78mal, bei 2 p. c. 5,1mal, bei 3 p. c. 22mal und bei 4 p. c. 64mal so stark als die Spirale im Glasrohre. Eine sehr einfache photometrische Vorrichtung gestattet bereits, diese noch ungefährlichen Beimischungen entzündlicher Gase zu erkennen und zu messen. Das Lichtverhältniss ändert sich nicht mit der Stromintensität. Die praktische Verwerthung dieses Apparates unterliegt keinen Schwierigkeiten. (Philos. Magaz. [5] **10**. 126. Naturf. **13**. 356. 18. Sept.)

A. Dupré, Ueber die *Entdeckung fremder Farbstoffe im Weine.* (Journ. Chem. Soc. **37**. 572—76; C.-Bl. 1880. 551.)

Jorissen, *Nachweisung kleiner Mengen von Morphin.* Die von fremden Stoffen befreite Morphinlösung wird eingedampft, der Rückstand im Wasserbade mit einigen Tropfen conc. Schwefelsäure erhitzt. Ein sehr kleiner Ferrosulfatkrystall wird zugesetzt, mit einem Glasstabe zerdrückt und weiter erwärmt. Diese schwefelsaure Morphinlösung lässt man alsdann tropfenweise in ein sehr weisses Porcellanschälchen fallen, welches 2—3 ccm conc. Ammoniak enthält. Da, wo die Berührung der beiden Flüssigkeiten am Boden stattfindet, wird eine rothe Färbung entstehen, welche an den Rändern in's Violette übergeht, an

später in der Ammoniakschicht eine rein blaue Färbung hervorzurufen. Werden die beiden Flüssigkeiten durch Schütteln vereinigt, so widersteht die blaue Färbung allein, so dass man bei sehr geringer Morphinmenge auch nur eine sehr schwach blaue Färbung wahrnimmt. Durch diese Reaction soll noch 0,0006 g Morphin nachgewiesen werden können. Wirkt conc. Schwefelsäure auf Morphin bei 190—200° ein, so erhält man eine undurchichtige Flüssigkeit von schwarzgrünlichem Ansehen. Wird diese durch Schwefelsäure bevirkte Lösung in einer Porcellanschale zur Trockne verdampft, der Rückstand mit einigen 'ropfen conc. Schwefelsäure gelöst, d. h. das Alkaloid und die Lösung in einem Reagenzohre im Oelbade bei einer Temperatur von 190—200° erhitzt, bis die Masse undurchsichtig eworden und eine schwarzgrünliche Farbe angenommen hat, so entsteht sofort eine bläuhe Färbung, wenn dieselbe tropfenweise in 10 ccm destillirtes Wasser fällt. Wird ein heil dieser bläulichen Flüssigkeit mit Aether geschüttelt, so tritt eine purpurrothe Färing ein, während mit Chloroform geschüttelt eine prächtige blaugefärbte Schicht eintritt.)004 g Morphin soll diese Reaction noch sehr deutlich gegeben haben. Ist noch weniger orphin vorhanden, so nimmt das Chloroform nur eine grünliche Färbung an. Codeïn bekt dieselben Färbungen, andere Alkaloide geben diese nicht. (Rép. de Pharm.; Arch. arm. [3.] **17.** 125—126.)

Carl Hielbig, Zur *Bestimmung des Chinin- und Cinchoningehaltes* in Chinarinden nach Methode von Lösch (**79.** 812.) Der Vf. hat zur Bestimmung des Chinins und Cinchos die von Lösch beschriebene Methode mit derjenigen verglichen, welche er in seiner eit über die Bestimmung der Chinaalkaloide selbst in Vorschlag gebracht hat. In Beauf das Chinin waren die Resultate nur wenig verschieden, um so mehr variirten die rthe für die gewonnenen Cinchoninmengen. In der Meinung, dass das Lösch'sche herextractionsverfahren insbesondere da eine Verwendung finden kann, wo beabsichtigt , in geringer Menge, oder auch nur spurenweise vorkommendes Chinin oder Cinchonin hinarinden mittels der Thalleiochinreaction qualitativ nachzuweisen. Zur quantitativen immung des Chinins könnte dieses Verfahren allein schon deshalb nur wenig nutzend sein, weil auch andere Alkaloide nicht ganz unlöslich in Aether sind. (Pharm. Russl. **19.** 481—84. Mitte Aug.)

Worm Müller und **J. Hagen**, Ueber den *Vorgang bei der Trommer'schen Probe.* . Arch. **22.** 391—405. 6. Aug. Christiania.)

). **Hesse**, *Bemerkungen über die officielle Chininprobe und über den Krystallwasser-' des Chininsulfates.* (Ber. Chem. Ges. **13.** 1517—20. 20. Sept. [17. Juli.])

[. P. **Armsby**, Ueber die *Bestimmung von Albuminoiden im Heu.* Es sind für die ung der Albuminoide und der nichteiweissartigen stickstoffhaltigen Substanzen bei ıalyse von Futtermitteln verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden, welche sämmtren Ausgangspunkt davon nehmen, dass alles Nichteiweiss in Wasser oder Säure ist. Da diese Ansicht bis jetzt noch nicht als direct bewiesen zu betrachten ist, so . zur Erörterung des Gegenstandes Versuche angestellt und aus diesen ergab sich, thode der Extraction mit siedendem Wasser in der That eine sehr befriedigende ıng der Albuminoide vom Nichteiweiss des Heues zu Stande bringt. Sie hat den il der Einfachheit, und während ihr Resultat, wie alle Resultate, von Futteranalysen ıug sind, sind sie es nicht mehr als diejenigen Resultate, welche man durch come Methoden erzielt, und stellen einen Fortschritt dar gegen die durch einfache Beıg des Gesammtstickstoffes erzielten. Ein fernerer Vortheil liegt in dem Factum, Stickstoffbestimmung im Rückstande ausgeführt werden kann und kein Verlust kstoff zu befürchten ist, wie es zuweilen der Fall bei Abdampfen eines Extractes ındw. Versuchsst. **25.** 471—76. Ende Aug. [März.] V.-St. zu New-Haven, Conn.)

Ulbricht, *Beiträge zur Methode der Most- und Weinanalyse.* — Forts. von S. 380. timmungen der Aschenmengen und Analyse der Asche. IV. Bestimmung der Phore. (Landw. Versuchsst. **25.** 393—410 und 429—46. Ende August. [April.] Ung.-g.)

Bergeron und **L. L'Hote**, *Nachweisung des Morphins durch physiologische Reac-* Der Vf. zeigt durch Versuche, dass die Anwenduug von Amylalkohol anstatt des bei der Extraction des Morphins nach dem Verfahren von Stas bedenklich ist, Amylalkohol ähnliche Wirkungen hervorbringt, wie ein narkotisches Gift. Er Vasser, welches mit Amylalkohol geschüttelt war, verschiedenen Thieren unter und beobachtete in allen Fällen das Eintreten einer tiefen Schlafsucht mit Unhkeit der Hornhaut etc. Bei Fröschen reichten schon einige Tropfen, bei Meeren und Kaninchen einige Cubikcentimeter der wässerigen Lösung aus. Wenn iemlich unbestimmte Beschreibung liest, welche Selmi von den Wirkungen der daveralkaloide gegeben hat und erwägt, dass zur Extraction derselben Amylnutzt wurde, so kann man sich fragen, ob die Wirkung dieser Alkaloide nicht auf den Amylalkohol zurückzuführen sein dürfte, da es gewiss sehr schwer ist, id von den letzten Spuren dieses Alkohols zu befreien, und da schon ausser-

ordentlich geringe Mengen desselben hinreichen, um die beschriebene Wirkung hervorzubringen. (C. r. **91**. 390—93. [16.*] Aug.)

H. Struve, *Beitrag zur gerichtlich-chemischen Untersuchung von blutverdächtigen Flecken.* Zur Darstellung der Häminkrystalle aus auf Leinen oder anderen Zeugen befindlichen blassen Blutflecken empfiehlt Vf. wiederholt die vorgängige Fällung mit Tannin. Das Zeug wird mit Wasser ausgezogen, die Lösung filtrirt und mit Tannin versetzt, wobei sie sich sofort rothbraun färbt. Alsdann setzt man Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction hinzu; es entsteht sofort oder nach einiger Zeit ein Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt und gewaschen wird; derselbe bildet das Material für die in gewöhnlicher Weise anzustellende Häminprobe. Zur Constatirung von Blutkörperchen empfiehlt Vf., den verdächtigen Fleck in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser oder in Weinsäurelösung aufzuweichen; es soll dann unter Umständen möglich sein, Säugethierblut und Vogelblut zu unterscheiden. Schliesslich weist Vf. darauf hin, dass die Häminprobe mit Blutflecken, auf denen sich Schimmelpilze angesiedelt haben, oft nicht mehr gelingt. Durch Aussaat von Schimmelpilze auf Blutflecken konnte diese zufällig gemachte Beobachtung bestätigt werden. (Virch. Arch. **79**. 524; Med. C.-Bl. **18**. 624. 14. Aug.)

8. Technische Chemie.

J. Pellieux und **E. Allary**, *Anwendung des Dialysators zur Extraction des Jods aus dem Varech.* (Bull. Par. **34**. 197—201. 5. Sept.; Par. Soc. Chim.)

S. Tanatar, *Versuche, Ferrocyannatrium fabrikmässig herzustellen.* Bekanntlich wurde Pottasche in den meisten Industriezweigen durch die weit billigere Soda verdrängt; doch ist es bis jetzt nicht gelungen, in der Blutlaugensalzfabrication den Gebrauch der theuren Pottasche zu umgehen und statt Ferrocyankalium Ferrocyannatrium herzustellen, welches doch in allen Fällen das jetzt gebräuchliche Blutlaugensalz ersetzen könnte. Die längst bekannte Erfahrung, dass Thierkohle, mit Soda geschmolzen, kein Cyan bildet, kann Vf. bestätigen; bei wiederholten Schmelzungen einer Thierkohle, die mit Pottasche reichlich Blutlaugensalz gab, bildeten sich mit Soda nur Spuren von Ferrocyannatrium. Vf. hat sich durch Versuche mit reinem Cyannatrium überzeugt, dass es durch Digeriren in alkalischer Lösung mit frisch gefälltem Eisenoxydul leicht und vollständig in Ferrocyannatrium übergeht. Soda hat also nicht die Eigenschaft, mit dem Kohlenstoffe und Stickstoffe der Thierkohle Cyan zu bilden. Gewöhnlich wird die Bildung von Cyan beim Schmelzen der Thierkohle mit Pottasche so erklärt, dass Kohlenstoff und Stickstoff durch die Gegenwart des freien metallischen Kaliums zur Verbindung veranlasst werden, oder (nach Berthelot) es verbindet sich zuerst Kalium mit Kohlenstoff zu Acetylenkalium (C_2K_2), welches dann Stickstoff in der Glühhitze aufnimmt. Jedenfalls wäre die Bildung des freien metallischen Kaliums die Hauptbedingung für die Entstehung zunächst von Cyankalium, welches dann bei weiterer Behandlung der Schmelze in Blutlaugensalz übergeht. Es wäre also zu erwarten, dass in allen Fällen, wo dieses Metall frei in Gegenwart von Kohlenstoff und Stickstoff auftreten kann, Cyankalium entstehen muss.

Zur Untersuchuug der Frage, ob sich in allen diesen Fällen wirklich Cyankalium bildet, ob die Entstehung des Cyankaliums ausbleibt, wenn die Bedingungen zum Auftreten des freien Kaliums nicht vorhanden sind, und wie sich in parallelen Fällen die Natriumverbindungen verhalten, hat Vf. eine und dieselbe Thierkohle (Carbo animalis ex sanguine von Trommsdorff) mit Verbindungen von Kalium und Natrium nebst verschiedenen reducirenden Zusätzen geschmolzen und die Menge des sich dabei bildenden Cyanmetalles, nach Ueberführung in Ferrocyankalium, bez. Ferrocyannatrium, bestimmt. Es hat sich ergeben, dass auch Natriumverbindungen die Fähigkeit besitzen, Cyan zu bilden, und in gewissen Fällen noch stärker wirken, als die betreffenden Kaliverbindungen. Aus seinen Versuchen glaubt Vf. auch folgern zu können, dass nicht das Auftreten des freien Alkalimetalles die Ursache der Cyanbildung ist, weil in manchen Fällen, wo diese Alkalimetalle nicht in nennenswerther Menge entstehen können, doch grosse Mengen Cyan auftreten. Hier sind nur diejenigen Versuche aufgeführt, welche den Vf. zur Auffindung eines Satzes führten, mit dem die Bildung reichlicher Mengen von Cyannatrium und Ferrocyannatrium sich erzielen lässt:

10 g Thierkohle ergaben im Mittel von 3 bis 5 Versuchen:

1.	Mit 25 g K_2CO_3 geschmolzen	2,15 g	Ferrocyankalium
2.	„ 25 g kohlensaurem Natron-Kali	1,87 g	„
3.	„ 25 g KCl und 5 g K_2CO_3	1,72 g	„
4.	„ 25 g NaCl und 5 g K_2CO_3	1,81 g	„
5.	„ 25 g KCl	0,4 g	„
6.	„ 25 g KCl und 5 g $CaCO_3$	1,2 g	„
7.	„ 25 g KCl u. 5 g Na_2CO_3	1,6 g	„
8.	„ 25 g KCl, 5 g Na_2CO_3 u. 3 g $CaCO_3$	2,0 g	„
9.	„ 25 g Na_2CO_3	0,2 g	Ferrocyannatrium
10.	„ 25 g NaCl	0,2 g	„
11.	„ 25 g NaCl und 5 g $CaCO_3$	1,22 g	„
12.	„ 25 g NaCl und 5 g Na_2CO_3	2,17 g	„
13.	„ 25 g NaCl, 5 g Na_2CO_3 u. 3 g $CaCO_3$	2,3 g	„

(Bei allen Versuchen wurden noch 10 bis 15 p. c. der Mischung Gusseisenspäne zugesetzt.)

Bei allen Versuchen mit Chloralkalien allein, ohne Zusatz von Eisen, entstehen nur Spuren von Cyan. Einige Versuche in grösserem Maassstabe, wobei je 1 k Wollzeug mit Pottasche und mit der Mischung Nr. 12 und 13 in gusseisernen Kesseln geschmolzen wurden, gaben sehr günstige Resultate, indem mit diesen Mischungen sich sogar mehr Cyanmetall bildet als mit Pottasche.

Leider steht der Fabrication von Ferrocyannatrium noch entgegen, dass die Trennung dieser Verbindung aus der Schmelze durch Krystallisation sehr schwer ist. Vielleicht lässt sich eine technisch verwerthbare Methode zur Trennung dieses Salzes finden und dann ist kein Grund zu ersehen, weshalb es nicht das Ferrocyankalium verdrängen sollte. (Pol. J. **337**. 234—35. Mitte Aug. [Mai.] Odessa.)

Thomas W. Hogg, Ueber den *Zustand des Kohlenstoffes im Stahle und über die Wirkung des Härtens.* (Chem. N. **42**. 130—32. Newcastle on Tyne.)

Gaston Bong, Ueber die *Rückstände von der Fabrication der Schieferöle.* (Bull. Par. **34**. 147—49.)

Untersuchungen über die Einwirkung von Zinnchlorür auf die Stickstoffsauerstoffverbindungen,

von

Oscar Freih. v. Dumreicher.

(Schluss.)

5. *Methode zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure.* Als ich meine Studien über die Einwirkung des Zinnchlorürs auf Salpetersäure und Nitrate beendet hatte, und somit wusste, dass die Salpetersäure in Hydroxylamin und schliesslich, besonders bei Anwendung von Wärme und einem Ueberschusse des Reductionsmittels leicht in Ammoniak übergeführt wird, wobei ich niemals das Auftreten einer gasförmigen Stickstoffverbindung, noch freien Stickstoffes beobachtet hatte*, schien es mir der Mühe werth zu untersuchen, ob diese Reaction sich zu einer Methode für die quantitative Bestimmung der Salpetersäure verwenden lasse. Bei näherer Einsicht in die Literatur fand ich, dass schon im Jahre 1859 von E. Pugh (Jahresber. für Chem. 1859. S. 672) diese Reaction zur Bestimmung der Salpetersäure benutzt wurde. Er nahm die Reduction der Salpetersäure in einer zugeschmolzenen Glasröhre bei 170° C. vor und bestimmte entweder die Menge des verbrauchten Zinnchlorürs oder des entstandenen Ammoniaks. Diese Methode

* Gay-Lussac giebt an, dass man eine gleichmässige Entwickelung von Stickoxydul erhält, wenn man in eine auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure Salpeterkrystalle einträgt. Gmelin-Kraut's Handb. der anorgan. Chem. 4. Aufl. 1. 2. Abth. S. 449; Ann. Chim. Phys. [3.] 23. 229. Dieses abweichende Resultat ist durch die verschiedenen Versuchsbedingungen erklärt.

ist, wie es scheint, nicht allgemein bekannt geworden, vielleicht hat dazu ihre umständliche Ausführung Manches beigetragen. In der That, sollte die Methode brauchbar und allgemein anwendbar werden, so musste man die Reduction im zugeschmolzenen Glasrohre vermeiden, und Bedingungen ausmitteln, unter denen die Reduction der Salpetersäure bei Temperaturen erfolgt, welche den Siedepunkt des Wassers nicht überschreiten.

Aus den nun folgenden Mittheilungen wird es ersichtlich werden, dass ich im Verlaufe meiner Versuche dahin gelangte, die Bestimmung der Salpetersäure auf dem Wege der Reduction durch Zinnchlorür zu einer leicht ausführbaren Operation zu gestalten. Das Princip der Methode besteht in der Reduction durch überschüssiges Zinnchlorür in salzsaurer Lösung bei der Temperatur des Wasserbades (wobei die Flüssigkeit möglichst concentrirt werden muss) und in der Bestimmung des bei der Reduction gebildeten Ammoniaks, welches durch Destillation mit Alkali ausgetrieben und dann in bekannter Weise durch Titriren mit einer Säure von bestimmter Concentration oder in Form von Ammoniumplatinchlorid, resp. metallischem Platin, bestimmt wird; nach dem Vorschlage von Mohr kann man auch das Ammoniak in Salzsäure auffangen, die überschüssige Salzsäure auf dem Wasserbade vertreiben und in dem zurückbleibenden vollkommen trockenen Salmiak das Chlor nach irgend einer der gebräuchlichen Methoden bestimmen.

Die relativen Verhältnisse, nach denen Salpetersäure, resp. deren Salze, Zinnchlorür und Salzsäure, aufeinander wirken, ergeben sich aus den beiden Gleichungen:

$$\text{I. } KNO_3 + HCl = HNO_3 + KCl$$
$$\text{II. } HNO_3 + 4SnCl_2 + 9ClH = NH_4Cl + 4SnCl_4 + 3H_2O,$$

die man in die eine Gleichung zusammenziehen kann:

$$KNO_3 + 4SnCl_2 + 10HCl = ClK + ClNH_4 + 4SnCl_4 + 3H_2O.$$

Auf ein Molekül Salpetersäure, resp. salpetersauren Kaliums, werden demnach zur vollständigen Reduction 4 Atome Zinn in der Form des Chlorürs und 10 Moleküle Chlorwasserstoff erforderlich; man wird wegen der leichten Oxydirbarkeit des Zinnchlorürs selbstverständlich von vornherein daran denken müssen, einen Ueberschuss desselben anzuwenden; die Erfahrung hat gelehrt, dass ein bedeutender Ueberschuss von Zinnchlorür erforderlich ist, wenn die Reduction der Salpetersäure leicht und vollständig von Statten gehen soll.

Um die Bedingungen genau kennen zu lernen, unter denen die Reduction der Salpetersäure so erfolgt, dass man daraus eine brauchbare Methode zu ihrer quantitativen Bestimmung ausbilden kann, habe ich mir vor Allem durch oftmaliges Umkrystallisiren vollkommen reines Kaliumnitrat bereitet, ferner aus granulirtem Zinn, das mit destillirtem Wasser gut gewaschen war, in reiner rauchender Salzsäure unter Zusatz einer Spur von Platinchlorid eine Zinnchlorürlösung von bekanntem Gehalte an Zinn und freier Salzsäure dargestellt; diese Lösung wurde in einem sorgfältig verschlossenen Gefässe, geschützt vor der ammoniakhaltigen Luft des Laboratoriums, aufbewahrt*.

Die Versuche stellte ich dann in folgender Weise an. Eine gewogene Menge von trockenem Kaliumnitrat wurde in Wasser gelöst, dieser Lösung hierauf eine gemessene Menge der salzsauren Zinnchlorürlösung zugesetzt.

* Die Zinnchlorürlösung war aus 50 g Zinn und 180 ccm rauchender Salzsäure dargestellt, sie enthielt demnach in jedem Cubikcentimeter ungefähr 0,26 g Zinn und etwas mehr als so viel Salzsäure, als zur Ueberführung in Tetrachlorid nöthig war.

die ganze Flüssigkeit während einer Stunde in gelindem Sieden erhalten, dann eingedampft und mit dem Rückstande die Ammoniakbestimmung ausgeführt.

Bei den ersten Versuchen, die ich anstellte, erhielt ich stets zu wenig Ammoniak, in vielen derselben statt 100 nur 92—94 p. c.; indem ich aber nacheinander die Mengen des Zinnchlorürs auf eine gegebene Menge Salpeter vergrösserte, die Dauer der Einwirkung verlängerte und die Flüssigkeit möglichst stark concentrirte, gelangte ich schliesslich doch zum Ziele, wie die folgenden Beleganalysen zeigen.

I. Versuchsreihe.

Das aus der Salpetersäure gewonnene Ammoniak wurde in verdünnter Salzsäure aufgefangen, der Salmiak in Ammoniumplatinchlorid, und dieses durch Glühen in Platin übergeführt.

1. Analyse: 0,5213 g Kaliumnitrat wurden durch 35 ccm der salzsauren Zinnchlorürlösung reducirt; es wurden 0,509 g Platin erhalten, welche 0,5208 g Kaliumnitrat entsprechen. Angewendet 100,00, gef. 99,90 p. c.

2. Analyse: 0,5281 g Kaliumnitrat auf dieselbe Weise wie in 1. behandelt, gaben 0,5153 g Platin, entsprechend 0,5273 g Kaliumnitrat. Angewendet 100,00, gef. 99,96 p. c.

3. Analyse: 0,4944 g Kaliumnitrat, wie in 1. behandelt, gaben 0,4800 g Platin, entsprechend 0,4912 g Kaliumnitrat. Angewendet 100,00, gef. 99,35 p. c.

4. Analyse: 1,0307 g Kaliumnitrat, durch 70 ccm salzsaurer Zinnchlorürlösung reducirt, gaben 0,9970 g Platin, entsprechend 1,0202 g Kaliumnitrat. Angewendet 100,00, gef. 98,98 p. c.

II. Versuchsreihe.

Das bei der Reduction entstandene Ammoniak wurde in Salzsäure aufgefangen, die überschüssige Salzsäure auf dem Wasserbade vertrieben, der zurückbleibende Salmiak in Wasser gelöst, das Chlor mit salpetersaurem Silber ausgefällt und als Chlorsilber gewogen.

1. Analyse: 0,511 g Kalisalpeter gaben 0,6994 g Chlorsilber und 0,0211 g metallisches Silber, entsprechend 0,5135 g Salpeter. Angewendet 100,00, gef. 100,49 p. c.

2. Analyse: 0,6047 g Kalisalpeter gaben 0,8431 g Chlorsilber und 0,0097 g metallisches Silber, entsprechend 0,6031 g Salpeter. Angewendet 100,00, gef. 99,74 p. c.

III. Versuchsreihe.

Die Ammoniakdämpfe wurden in einer gemessenen Menge von Schwefelsäure, deren Gehalt bekannt war, aufgefangen, und durch Zurücktitriren mit Kalilauge die verbrauchte Schwefelsäure bestimmt. Die zu den Versuchen verwendete Schwefelsäure war vorher genau auf ihren Gehalt geprüft worden, zwei gewichtsanalytische Bestimmungen haben ergeben, dass 1 ccm dieser Schwefelsäure 0,2162 ccm Normalsäure entspricht. Die zum Zurücktitriren des Säureüberschusses verwendete Kalilauge war so concentrirt, dass 10 ccm meiner Säure (im Mittel von drei Versuchen) 8,69 ccm der Lauge neutralisirten, 1 ccm dieser Lauge entsprach demnach 0,2488 ccm Normallauge.

1. Analyse: 1,0095 g Kaliumnitrat verbrauchten 46,69 ccm Schwefelsäure, entsprechend 1,0197 g Kaliumnitrat. Angewendet 100,00, gef. 101,01 p. c.

2. Analyse: 1,016 g Kaliumnitrat verbrauchten 46,92 ccm Schwefelsäure, entsprechend 1,0247 g Kaliumnitrat. Angewendet 100,00, gef. 100,85 p. c.

3. Analyse: 0,5257 g Kaliumnitrat verbrauchten 24,35 ccm Schwefelsäure, entsprechend 0,5318 g Kaliumnitrat. Angewendet 100,00, gef. 101,16 p. c.

4. Analyse: 0,5336 g Kaliumnitrat verbrauchten 24,69 ccm Schwefelsäure, entsprechend 0,5392 g Kaliumnitrat. Angewendet 100,00, gef. 101,05 p. c.

5. Analyse: 1,0038 g Kaliumnitrat verbrauchten 46,1 ccm Schwefelsäure, entsprechend 1,0068 g Kaliumnitrat. Angewendet 100,00, gef. 100,29 p. c.

6. Analyse: 0,7533 g Kaliumnitrat verbrauchten 34,67 ccm Schwefelsäure, entsprechend 0,7572 g Kaliumnitrat. Angewendet 100,00, gef. 100,51 p. c.

Die Resultate, welche die Methode liefert, lassen demnach, wie man sieht, in Bezug auf Genauigkeit nicht viel zu wünschen übrig.

Ich will nun noch einiges über das Detail der Ausführung angeben, welches streng einzuhalten ist, damit man genaue Resultate erziele. Auf je ein Gramm der zu erwartenden Salpetersäure wird eine Auflösung von 16 g granulirten Zinns in 60 g 40 procent. Salzsäure vorbereitet. Die salpetersaure Verbindung wird in möglichst wenig Wasser gelöst, mit der Zinnchlorürlösung in einem Kölbchen eine Stunde lang in gelindem Sieden erhalten und sodann der Kolbeninhalt in eine Porcellanschale gespült, in welcher er auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut abgedampft wird, worauf man die Schale zweckmässig noch ungefähr eine halbe Stunde auf dem Wasserbade verweilen lässt. Inzwischen ist in dem Ammoniakbestimmungsapparate die erforderliche Menge Lauge ausgekocht worden. Man spült nun den Schaleninhalt zur Lauge in die Retorte und destillirt das Ammoniak ab, wobei man sich zweckmässig der von RÜDORFF angegebenen Verbesserung bedient, nämlich des Durchleitens eines Wasserdampfstromes durch die ammoniakhaltige Flüssigkeit. Alles auf die quantitative Bestimmung des abgeschiedenen Ammoniaks Bezügliche ist bekannt.

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen, die ich im Vorausgegangenen beschrieben habe, lassen sich kurz in folgender Weise zusammenfassen:

1. Stickoxydul wird durch Zinnchlorür nicht reducirt.
2. Stickoxyd, sowie Salpetersäure werden durch Zinnchlorür zu Hydroxylamin und weiter zu Ammoniak reducirt. Eine weingeistige Lösung von Salpetersäureäthyläther wird unter Abspaltung von Alkohol glatt zu Hydroxylamin reducirt.

   Die Einwirkung von Zinnchlorür auf Salpetersäure erfolgt unter Einhaltung gewisser Bedingungen so glatt, dass man dieselbe zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure verwenden kann.
3. Salpetrige Säure wird durch Zinnchlorür zu Stickoxydul reducirt.
4. Das Stickoxydul zeigt erst bei 100° C. die Dichte, welche die Theorie fordert, bei niederen Temperaturen kommt ihm eine etwas grössere Dichte zu.
5. Stickoxydul verbrennt mit Wasserstoff im Eudiometer glatt nach der Gleichung

$$N_2O + H_2 = N_2 + H_2O,$$

   und es kann daher das Stickoxydul auf eudiometrischem Wege bestimmt werden.

(Wien. Sitzungsber. **82.** 2. Abth. Juli. Wien. LUDWIG's Laborat. Vom Vf. mitgetheilt.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber das von Himly empfohlene Verfahren, geölten Weizen von nicht geöltem zu unterscheiden, von R. BOETTGER. Im Getreidehandel, besonders in Seestädten soll es oft schon vorgekommen sein, dass man Weizen, um ihm ein schöneres Aussehen zu geben, ihn noch verkäuflicher zu machen, durch eine rollende Bewegung in Fässern mit Spuren von Öl imprägnirt. Man ermittelt dies sehr leicht auf folgende einfache Weise: In ein völlig reines trocknes Gläschen mit weiter Mündung bringt man einige Körner von dem betreffenden Weizen, fügt eine kleine Messerspitze voll feinst gemahlenen Broncepulvers hinzu, schüttelt einige Zeit, leert die Weizenkörner auf ein trocknes Stück Fliesspapier aus und reibt dieselben schliesslich damit. Im Fa

der Weizen geölt war, broncirt er sich dabei, im entgegengesetzten Falle reibt sich das Broncepulver wieder ab. (Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankfurt a. M. 1878/79. 12.)

Ueber ein neues Mittel zur directen flammenden Entzündung des Steinkohlenleuchtgases, von R. Boettger. Es is dies ein mit Platinschwarz (fein zertheiltem metallischem Platin) incorporirtes Collodiumhäutchen, welches man erhält, indem man eine etwas concentrirte Lösung von Collodiumwolle auf eine Glasplatte ausschüttet, nach einiger Zeit (sobald das Collodiumhäutchen eine gewisse Consistenz erlangt) in nicht zu dünner Schicht Platinschwarz darauf streut und schliesslich, um dem Glühendwerden des Platinschwarzes infolge des verdampfenden Lösungsmittels vorzubeugen, das Ganze schnell mit einer zweiten Glasplatte bedeckt. Schiebt man von einem solchen vollständig ausgetrockneten Collodiumhäutchen einen kleinen Abschnitt z. B. in den oberen Theil eines gewöhnlichen Bunsen'schen Gasbrenners, öffnet hierauf den Gaskrahn, so sieht man blitzschnell das ausströmende, mit atmosphärischer Luft gemischte Leuchtgas sich flammend entzünden. (Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankf. a. M. 1878/79. 13.)

Neue Gewinnungsweise von fein zertheiltem Antimon in Gestalt eines zarten schwarzsammtnen Pulvers, von R. Boettger. Zu dem Ende braucht man nur, Beobachtungen zufolge, den officinellen Liquor stibii chlorati (Chlorantimon) so lange mit destillirtem Wasser zu versetzen, bis das dabei sich abscheidende sogen. Algarotpulver (basisches Chlorantimon) beim Umschütteln eben wieder zu verschwinden aufhört, und dann einige kleine Stücke von Aluminiumdraht hinzuzufügen. Unter stürmischer Entwickelung reinsten Antimonwasserstoffgases sieht man dann alles Antimon sich in der oben genannten Form abscheiden. (Jahresber. d. phys. V. zu Frankf. a. M. 1878/79. 16.)

Ueber das Reductionsvermögen des Dextrins, von R. Boettger. Versetzt man z. B. einige Cubikcentimeter einer Kupfervitriollösung mit einem Ueberschusse von Dextrin in Wasser, dem man einige Tropfen einer Kali- oder Natronlösung beigefügt hatte, und erhitzt das Ganze zum Sieden, so scheidet sich in wenig Augenblicken alles Kupfer in Gestalt eines prachtvoll zinnoberroth aussehenden Kupferoxyduls aus. Behandelt man auf gleiche Weise, z. B. in einem Reagensglase, eine stark mit Wasser verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak (in welchem keine Spur freien Ammoniaks enthalten sein darf), so sieht man in kurzer Zeit die Innenwände des Reagensglases mit einer homogenen Schicht spiegelglänzenden fest haftenden Silbers sich bekleiden. (Jahresb. d. phys. Ver. zu Frankf. a. M. 1878/79. 16.)

Neues Reagens auf Ozon, von R. Boettger. Hierzu kann eine vollkommen säurefreie Goldchloridlösung dienen. Benetzt man einen schmalen Streifen schwedischen Filtrirpapieres mit einer solchen Lösung so, dass das Papier nur eben ganz schwach feucht erscheint, und hängt ihn in eine Atmosphäre von Ozon auf, so sieht man ihn sich nach einiger Zeit schwach, nach längerem Verweilen in einer solchen Atmosphäre aber intensiv dunkelviolet färben. Von in der atmosphärischen Luft etwa anwesenden salpetrigsauren und salpetersauren Dämpfen wird dagegen das in Rede stehende Papier nicht im mindesten afficirt. (Jahresb. des phys. Ver. zu Frankf. a. M. 1878/79. 17.)

Eine einfache Methode zur schnellen Nachweisung des Bleies und Kupfers in Gläsern und Emaillen, von Max Müller. Vf. wendet das gewöhnliche Gasgebläse oder Löthrohr an. Bleihaltiges Glas in die Flamme gebracht, schwärzt sich, und ist aus dem Grade der Schwärzung sogar ein Schluss auf die Menge des Bleies zu machen möglich, während die mit Hülfe von Zinnoxyd dargestellten Gläser unverändert bleiben. Dasselbe kann man auch erreichen, wenn man die Glasur in ein 6 bis 7 mm weites Röhrchen bringt, ein reducirendes Gas durchleitet und bis zur Rothgluth erhitzt. Bei Abwesenheit von Blei, aber Gegenwart des Zinnoxydes nehmen die so behandelten Gläser einen oberflächlichen metallischen Reflex an, der aber beim Erhitzen der Probe in der directen Gebläseflamme wieder verschwindet. Man hat also ein höchst einfaches Mittel, in Glasuren und Emaillen schnell und sicher das Bleioxyd, auch bei Gegenwart von Zinnverbindungen, zu erkennen. Chrom-, Eisen- und Urangläser verändern sich in der Flamme nicht, in solchen mit Kupferoxyd grün gefärbten findet ebenfalls, und zwar besonders leicht nur im inneren Theile der Flamme, Reduction zu Metall statt; bei Gegenwart von Blei entbehrt die Methode manchmal der gewünschten Schärfe und Zuverlässigkeit. Die rothe Färbung durch Gold und Kupferoxydul ist dadurch in ihrem Verhalten zur Stichflamme unterschieden, dass nach dem Erkalten die durch Gold erzeugte Farbe unverändert bleibt, während die rothen Kupfergläser farblos erscheinen. (Sprechsaal; Pol. Notizbl. **35.** 280. Mitte Sept.)

Schlackencement. In England wird, nach dem Wochenblatte für Architekten und Ingenieure seit Kurzem ein neuer Cement unter dem Namen „Schlackencement" von Frederik Ransome, Civilingenieur in Tulsehill, fabricirt. Zur Herstellung desselben wird pulverisirte Hohofenschlacke mit Kalk gebrannt, wodurch ein Product erhalten wird, welches angeblich alle übrigen Cemente an Güte übertrifft. Nach dreitägiger Erhärtung soll er die Festigkeit des Portlandcementes von sieben Tagen aufweisen, in einer Woche soll er dem Portlandcement von 3 monatlicher Erhärtung gleichen,

und in 14 Tagen so fest wie 12 Monate alter Portlandcement sein, schliesslich soll eine Erhärtung von 4 Wochen genügen, um die Festigkeit des Portlandcementes von 7 Jahren zu erreichen.

Um den Grund dieser abnormen Resultate zu ersehen, sei die chemische Zusammensetzung hier angeführt: Portlandcement enthält im Durchschnitt 22 p. c. Kieselsäure, 8 p. c. Thonerde, 62 p. c. Kalk, 3 p. c. Eisenoxyd, 5 p. c. Pottasche etc. Der von Ransome benutzte Schlackensand bestand aus 38,25 p. c. Kieselsäure, 22,19 p. c. Thonerde, 31,56 p. c. Kalk, 4,14 p. c. Magnesia, 2,95 p. c. schwefelsaurem Kalk und 5 p. c. Eisenoxyd. Die Analyse zeigt, dass der Thongehalt der Schlacke ein bedeutenderer ist, und hauptsächlich beruht auf ihm die hydraulische Eigenschaft jenes Cementes. Auch der Kalk ist in der Schlacke hinlänglich vertreten, da im Hohofen grosse Quantitäten Kalk verbraucht werden, um thonhaltige Erze zum Schmelzen zu bringen; somit erblicken wir denselben Process, der sonst im Cementofen vor sich geht, zum Theil sich im Hohofen entwickelt, indem der Kalk eine Verbindung mit der Thonerde eingeht. Ransome verfertigt seinen Cement, indem er in gewöhnlichem Cementofen 1 Thl. Schlackensand mit $1^3/_4$ Thln. Kalk brennt. Als besonderer Vortheil wird hervorgehoben, dass die Herstellungskosten besonders in der Nähe von Hohöfen sehr gering sind, dass viel weniger Feuerungsmaterial erforderlich ist und Zeit und Arbeit beim Zerkleinern der Materialien gespart wird. Die Festigkoit übertrifft die des Portlandcementes bei Weitem, wodurch der neuen Erfindung von Ransome eine grosse Zukunft gesichert zu sein scheint. Eine darartige Nutzbarmachung der Schlacke dürfte auch bei uns seitens der betreffenden Industriellen bereitwilligst Aufnahme finden. (Pol. Notizbl. **35.** 229—30.)

Steinkohlenproduction im Jahre 1878. Die Förderung von Steinkohlen im J. 1878 betrug in den einzelnen Ländern:

	t à 1000 kg		t à 1000 kg
Grossbritannien	130 000 000	Russland	1 500 000
Deutschland	47 000 000	Neu-Schottland	1 500 000
Nordamerika	50 000 000	Spanien	500 000
Frankreich	17 000 000	Verschied. andere Länder	6 000 000
Belgien	15 500 000	Zusammen	283 500 000
Oesterreich	12 500 000		

im Werthe von $5^1/_2$ Milliarden. (Mon. ind. 1880. 41; B.-H.-Z. **39.** 336.)

Inhalt: Armsby, H. F., Albuminoide im Heu 713. — Arx, J. v., α- und β-Naphtylenphenylenoxyd 706. — Bergeron, G., und L. L'Hote, Nachweisung des Morphins durch physiol. Reactionen 713. — Böttger, R., Geölter Weizen von nicht geöltem zu unterscheiden 718; Flammende Enzündung des Steinkohlenleuchtgases 719. Antimon in Gestalt eines Pulvers 719; Reductionsvermögen des Dextrins 719; Reagens auf Ozon 719. — Bong, G., Schieferöle 715. — Cannizzaro, S., und G. Carnelutti, Derivate d. Santonins 708. — Carnelutti, G., Acetnaphtalin 705. — Carnelutti, G., und Nasini, Alkannin 708. — Dumreicher, O. v., Einwirkung von Zinnchlorür auf die Stickstoffsauerstoffverbb. 715. — Dupré, A., Entdeckung fremder Farbstoffe im Weine 712. — Eggertz, Best. des Phosphors im Eisen und in Eisenerzen 710. — Gerichten, E. v., Apophyllensäure und das Cotarnin 707. — Harnack, E., Ditain 708. — Harnack, E. und H. Meyer, Alkaloide der Jaborandiblätter 706. — Haswell, A., Quant. Best. des Phosphors im Eisen und Stahl 710. — Hesse, O., Officielle Chininprobe u. Krystallwassergehalt d. Chininsulfates 713. — Hielbig, C., Chinin- u. Cinchoningehalt in Chinarinden 713. — Hofmann, A. W., Erkennung und Best. kleiner Mengen von Schwefelkohlenstoff 711. — Hogg, Th. W., Kohlenstoff im Stahl 715. — Hoogewerff, S., und W. A. van Dorp, Verh. der Chinaalkaloide gegen übermangans. Kalium 707; Zur Kenntniss des Lepidins 708. — Jorissen, Nachweisung kleiner Mengen von Morphin 712. — Knecht, W. und J. Unzeitig, α- und β-Dinaphtylenoxyd 705. — Ladenburg, A., Hyoscin 708. — Laiblin, R., Bromderiv. des Nicotins 708. — Lange, G., und Th. Steinthaler, Neuer Kohlenwasserstoff aus Sequoia gigantea 706. — Liebermann, C., Reductionsversuch am Anthrachinon 706. — Liebermann, C., und R. Knietsch, Zusammensetzung des Aesculins und Aesculetins 706. — Liebermann, C., und L. Lindemann, Verbb. des Anthracens mit Oxydationsstufen des Stickstoffes 705. — Liveing, E. H., Entdeckung und Messung entzündlicher Gase in den Gruben 712. — Müller, M., Nachweisung des Bleies und Kupfers in Gläsern und Emaillen 719. — Müller, W., und J. Hagen, Trommer'sche Probe 713. — Otto, R., Auffindung des Zinks bei gerichtl.-chem. Untersuchungen 711. — Parker, J. Sp., Versch. Zustände des Kohlenstoffes im Stahle 711. — Pavlevsky, B., Säure des Viscum album 707. — Pellieux, J. und Allary, Dialysator zur Extraction des Jods 714. — Perkin, W. H., Dibromanthrachinon und davon abstammende Farbstoffe 706. — Ransome, Fr., Schlackencement 719. — Reichardt, E., Anwendung des Broms in der Analyse 709. — Renard, Ad., Destillationsprod. des Colophoniums 708. — Rennie, Ed. H., Doppelsalze der Meconsäure 706. — Richter, M., Dinaphtylmethan 705. — Schunck, E., Purpur der Alten 706. — Schwarz, H., und P. Pastrovich, Elementaranalyse von organ. Salzen der Alkalien und alkalischen Erden 709. — Spiegel, A., Vulpinsäure 707. — Steinkohlenproduction im J. 1878 720. — Struve, H., Unters. v. Blutflecken 714. — Tanatar, S., Ferrocyannatrium 714. — Ulbricht, R., Methode der Most- und Weinanalyse 712. — Wright, C. R. A., Einw. von Benzoylchlorid auf Morphin 705.

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

No. 46. **Chemisches Central-Blatt.** 17. Novemb. 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

L. Schischkoff, *Hypothese der Erklärung der verschiedenen Formen der Materie (Elemente) aus dem Weltäther.* (Z. rusk. chim. obsč. **12**. 131. April. [6. März.] 1880.)

Lenier, *Löslichkeit fester Körper in Gasen.* Aus den Versuchen von DE LA TOUR u. ANDREWS geht nach LENIER hervor, dass es für Gase eine gewisse Temperatur giebt, über welche hinaus kein noch so starker Druck im Stande ist, sie zur Flüssigkeit zu condensiren, und dass andererseits unterhalb derselben schon eine geringe Erhöhung des Druckes ihr Flüssigwerden bewirkt. ANDREWS nennt diese Temperatur den kritischen Punkt. Für Kohlenoxyd ist derselbe 87,7 F., für Alkohol 454,3, für Schwefelkohlenstoff 523,3, für Kohlentetrachlorid 523. Wasser hat nach DE LA TOUR seinen kritischen Punkt bei 773 F. Es wirkt bei demselben unter starkem Drucke so auflösend auf Glas, dass der Apparat zum Versuche kaum tauglich ist. Der kritische Punkt für Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff liegt ohne Zweifel bei sehr niedriger Temperatur, die jedoch von CAILLETET und PICTET bekanntlich erreicht wurde.

ANDREWS fand es beim Kohlenoxyde schwer, genau den Uebergangspunkt des Gases zur Flüssigkeit und umgekehrt zu beobachten; die Oberflächenlinie der Flüssigkeit, ihre Strahlenbrechung, ihr Aufwallen bei vermindertem Drucke dienten ihm als Anhaltspunkte. HANNAG und HOGARTH (Chem. N. **41**. 103—6) kamen auf den Gedanken, dass, da feste Körper gewöhnlich nicht für in Gasen löslich gehalten werden, die Abscheidung eines in einer Flüssigkeit zuvor gelösten und bei der Temperatur des Versuches sich nicht verflüchtigenden Körpers in dem Momente, wo diese Flüssigkeit durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre in Gas verwandelt wird, zum Indicator des kritischen Punktes dienen könne. Sie erhitzten eine alkoholische Lösung von Jodkalium auf 716°, etwa 280° über den kritischen Punkt des Alkohols, wo also der Flüssigkeitszustand desselben längst aufgehört hatte. Es fand keine Ausscheidung von Jodkalium statt. Zu demselben Resultate ist nun auch LENIER gekommen. HANNAG und HOGARTH brachten in einen eigens dazu hergestellten Apparat einen Krystall von Jodkalium in Alkoholgas, der sich vollständig auflöste, doch bei plötzlicher Veränderung des Druckes sich wieder ausschied und zwar im krystallinischen Zustande. Mit anderen Substanzen erhielten sie dasselbe Resultat, in einigen Fällen trat chemische Reaction ein. Sie versuchten auch Natrium in Ammoniakgas und Wasserstoffgas zu lösen und mit dem letzteren gelang es. So glauben sie die Löslichkeit fester Körper in Gasen constatirt zu haben. Bemerkenswerth ist der Umstand, dass die Ausscheidung fester, in Gasen gelöster Körper immer im krystallinischen Zustande stattfindet. H. und HOGARTH behaupten darnach, Kohlenstoff auf solche Weise in Krystallform dargestellt zu haben. (The Pharm. Journ. and Transact.; Arch. Pharm. [3.] **17**. 212 bis 213. September.)

W. Ramsay, Der *kritische Zustand der Gase.* Vf. hat Methylformiat in dickwandige Röhren im Vacuum eingeschmolzen und bis über die kritische Temperatur auf einem Kupferblocke, in dem verschiedene Rinnen, auch zur Aufnahme des Thermometers, eingegraben waren, erhitzt. Wie bekannt, nimmt der Meniscus dabei eine immer ebenere Form an, bis er ganz verschwindet; doch beobachtet der Vf. auch, dass dies Verschwinden nicht stets nach derselben Zeit stattfindet, sondern bei Röhren, die weniger Methylformiat ent-

halten, später wie bei solchen mit mehr. Da die Temperatur während des Erhitzens fortwährend steigt, erscheint dies als eine erhöhte Temperatur (Unterschied bei zwei Röhren 13°. nämlich 228° und 215°). Ragte das eine Ende einer solchen Röhre über den Kupferblock hinaus, so füllte bei 250° die Flüssigkeit die ganze Röhre an, obschon das freie Ende nicht wärmer wie 100° sein konnte. Wird ferner eine solche Röhre in der Mitte capillar ausgezogen, einer der beiden durch die Capillare getrennten Räume theilweise mit Methylformiat gefüllt und die ganze Röhre dann erhitzt, so kann, je nach der eingeführten Menge, der Meniscus noch in demselben Theile verschwinden. Bei der Abkühlung condensirt sich die Flüssigkeit in demselben Theile, mag dies nun der obere oder untere sein. Auch zeigt dieser Theil nach dem Verschwinden des Meniscus ein anderes Brechungsvermögen wie der andere. Erwärmt man jedoch längere Zeit, so bemerkt man in jedem Theile einen Meniscus. Der Vf. schliesst hieraus, dass bei der kritischen Temperatur nicht, wie bisher angenommen, ein vollständiger Uebergang in den gasförmigen Zustand eingetreten ist, sondern, dass lediglich eine Mischung von Gas und Flüssigkeit stattfindet, die dadurch bedingt wird, dass das spec. Gew. beider dasselbe wird. Es erklären sich so auch in einfacher Weise die von Hannay und Hogarth erhaltenen Resultate (s. o.). Der Vf. findet bei Wiederholung der Experimente derselben in der in der Mitte capillaren Röhre mit Jodkalium in Alkohol keine Löslichkeit des Jodkaliums im blossen Dampfe des Alkohols. Den Einwänden von Stokes, etwaiges Vorhandensein von Luft, nicht absolute Reinheit der Flüssigkeiten, fehlende Constanz der Temperatur sucht der Vf. durch die Art der Füllung, möglichste Sorgfalt und öftere Wiederholung der Versuche, bis er zu übereinstimmenden Resultaten gelangt, zu begegnen. Bei Anwendung von CS_2 und CCl_4 zeigen sich dieselben Erscheinungen. (Proc. Roy. Soc. **30.** 323—29; Beibl. **4.** 608—9. Sept.)

Neesen, Ueber *Bestimmung der spec. Wärme nach der Abkühlungsmethode.* Um bei der Bestimmung der spec. Wärme nach der Abkühlungsmethode eine genauere Ermittelung der Temperatur und ein Durchschütteln der verschiedenen warmen Schichten zu ermöglichen, wird dem Calorimeter folgende Form gegeben. Ein kugelförmiges, silbernes, aussen vergoldetes Gefäss ist an einem Stiele aus Hartgummi befestigt. Ein kleiner Theil des Gefässes kann als Deckel abgeschraubt werden. Der Halter geht durch zwei auseinander zu nehmende, sich umschliessende Kugelschalen, zwischen welchen Eis liegt, ist weiter durch eine kleine elektrische Maschine hin und her drehbar. Durch das Innere des Hartgummistieles geht ein Thermoelement in die Silberkugel hinein und ist drinnen von einer dünnen Silberplatte, die überall festgelöthet wird, überdeckt, so dass die Substanz, deren spec. Wärme bestimmt werden soll, nur mit Silber in Berührung steht. Ferner ist für Flüssigkeiten in der Kugel, an einem Drahte beweglich, eine Silberplatte. Bei fortwährender Drehung der Kugel werden unter Mitwirkung des inneren Silberplättchens die verschiedenen Schichten der Flüssigkeit durcheinander geschüttelt. Die spec. Wärme wird nach einer bekannten Formel bestimmt, eine gewisse Controle für die Richtigkeit der Bestimmung liegt darin, ob die Zeiten, welche zur Abkühlung um eine bestimmte Temperaturdifferenz gebraucht werden, für eine und dieselbe Substanz in dem Verhältnisse der angewandten Massen stehen. Natürlich ist die Zeit, welche das leere Calorimeter zu derselben Temperaturabnahme gebraucht, abzuziehen. Diese Controle gab ein gutes Resultat, wenn die Abkühlung nicht zu rasch erfolgte. Die Beziehung zwischen der Zeit und dem Temperaturverluste wurde sehr genau durch die Formel $t + a = \frac{b}{r^n}$ ausgedrückt. (Tageblatt d. Naturf.-Vers. Danzig. 135—36. 24. Sept.)

A. R. Leeds, *Einwirkung des Lichtes auf lösliche Jodide* und über eine neue *Methode der Actinometrie.* (Chem. N. **42.** 147—55. 17. Sept.)

D. Latschinoff, *Regulator zur elektrischen Beleuchtung.* (Z. russ. chim. obsc. **12.** 135—37. Juni 1880.)

Ant. Markl, Ueber *analytische Wagen mit constanter Empfindlichkeit.* (Polyt. Journ. **238.** 161—68. Mitte Oct. Neu-Prag.)

M. Andrejeff, *Automatische Apparate zum Auswaschen von Niederschlägen.* (Z. russk. chim. obsc. **12.** 154—58. Mai 1880.)

2. Allgemeine Chemie.

A. Ditte, Ueber die *Zersetzung der Salze durch Flüssigkeiten.* Der Vf. hat in mehreren früheren Abhandlungen gezeigt, dass die Zersetzung eines Salzes durch Wasser nach Gesetzen erfolgt, welche ganz denen der Dissociation analog sind. Er hat ferner gezeigt, dass die Gegenwart eines fremden Salzes oder einer fremden Säure, welche ohne Einwirkung auf dass zu zerstörende Salz sind, den Gang der Reaction nicht stört. Die Gesetze der Dissociation durch Lösung sind die gleichen, welches auch die zersetzende Flüssigkeit sein möge. Nehmen wir z. B. das Calciumoxychlorid, eine Verbindung, welche man leicht durch Einwirkung von Kalkmilch auf eine concentrirte warme Lösung von Chlorcalcium erhält:

die filtrirte Flüssigkeit giebt bei der Abkühlung Nadeln von der Zusammensetzung 3CaO, CaCl, 16HO (alte Formel). Das Wasser zersetzt diese Krystalle, indem es Chlorcalcium auflöst. In dem Masse als man den Wasserzusatz vermehrt, sieht man die Krystalle verschwinden, zu gleicher Zeit setzt sich am Boden des Gefässes eine Schicht von Kalkhydrat in Form eines feinen Pulvers ab. Allein die Zersetzung hört auf, sobald (bei der Temperatur von 10°) die Flüssigkeit im Liter 85 g Chlorcalcium gelöst hat: sie löst dann das Oxychlorid unzersetzt. Wenn man daher Kalkmilch in eine Lösung von Chlorcalcium bringt, so wird sich die Base verschieden verhalten, je nachdem eine grössere oder kleinere Menge Chlorcalcium in der Flüssigkeit gelöst ist. Bei 10° wird sie ohne Einwirkung sein, wenn der Gehalt nicht 85 g im Liter beträgt; ist aber diese Grenze überschritten, so wird der Kalk sich damit verbinden und immer nur 85 g in freiem Zustande lassen. Es wird dabei Oxychlorid entstehen, welches sich löst, und sobald die Flüssigkeit damit gesättigt ist, abscheidet.

Alkohol verhält sich wie Wasser. Er zersetzt das Oxychlorid, indem er Chlorcalcium löst unter Abscheidung von Kalk bis (bei 17°) 1 l ungefähr 130 g Chlorcalcium gelöst enthält. Eine solche Lösung ist ohne Einwirkung auf das Oxychlorid, welches sich darin bis zur Sättigung löst. Fügt man dann Kalk hinzu, so übt dieser keinen Einfluss, ebenso Chlorcalcium, welches sich einfach löst. Setzt man aber Alkohol hinzu, so tritt eine neue Zersetzung des Doppelsalzes ein, und diese hört nicht eher auf, als bis die Flüssigkeit wieder auf einen Gehalt von 130 g im Liter gebracht ist. Wenn man andererseits eine alkoholische Lösung von Chlorcalcium, die bei 17° gesättigt ist, mit Kalk versetzt, so sinkt die Concentration der Lösung: der Kalk verbindet sich mit dem Chlorid, bis im Liter nur noch 130 g von letzterem vorhanden ist; hiernach hört die Reaction auf. Diese Grenze ist also dieselbe, mag man durch Alkohol Calciumoxychlorid zersetzen oder durch überschüssigen Kalk gelöstes Chlorcalcium in Calciumchlorid umwandeln.

Auch der Butylalkohol verhält sich ebenso zu dem Calciumoxychlorid, und man gelangt sowohl durch Zersetzung des Salzes als auch durch Bildung desselben innerhalb einer butylalkoholischen Lösung von Chlorcalcium zu dem gleichen Grenzwerthe. Im ersteren Falle hörte die Einwirkung (bei 16°) bei einem Gehalt von 54 g Chlorcalcium im Liter auf, und im letzteren Falle bildet sich auf Zusatz von Kalk das Oxychlorid, bis nur noch 54 g Chlorcalcium in 1 l Flüssigkeit gelöst sind. Weiter bemerkt der Vf., dass für Amylalkohol bei 16° die Grenze 48 g Chlorcalcium im Liter beträgt. Auch Propylalkohol, Aether etc. verhalten sich ähnlich, und endlich treten auch mit anderen Verbindungen, z. B. mit Kalium- und Magnesiumchlorid dieselben Erscheinungen auf. (C. r. **91.** 576—79. 4. Oct.)

A. Winkelmann, Ueber *Dampfspannungen homologer Reihen* und das *Kopp'sche Gesetz constanter Siedepunktsdifferenzen.* (Lieb. Ann. **204.** 251—64. 28. Aug. C.-Bl. 1877. 593.)

W. G. Mixter, Ueber die *Dampfdichte einiger Ammonium- und Ammoniakverbindungen.* Die Versuche ergaben Folgendes: essigsaures und benzoësaures Ammon zerfallen, wenn bei niederem Druck erhitzt, vollständig in Ammoniak und die entsprechende Säure: $2NH_3SiF_4$ und $2NH_3SnCl_4$; dissociiren bei Temperaturen unter 300° in Ammoniak und die entsprechenden Fluor oder Chlorverbindungen. Dies lässt sich leicht durch Erhitzung der Ammoniakverbindung in einem Probirrohre und Prüfung der austretenden Dämpfe auf ihre Reaction darthun, indem letztere zuerst alkalisch und nachher sauer sind. (Amer. Chem. Journ. **2.** 153—58. Juni.)

Berthelot, *Theorem der successiven Umwandlungen.* Der Vf. hat gezeigt, dass jede chemische Veränderung, welche unter Mitwirkung einer fremden Energie erfolgt, nach der Bildung derjenigen Körper oder desjenigen Körpersystems strebt, welches die meiste Wärme entwickelt. Ein Endsystem kommt nicht immer auf den ersten Angriff und durch die erste Transformation der ursprünglichen Körper zu Stande, sondern es geschieht oft, dass diese Körper zuerst neue Verbindungen bilden, welche sich ihrerseits modificiren. Damit diese successive Modification Platz greifen kann, so muss folgende Bedingung erfüllt sein: Die successiven Umwandlungen eines Systems von Körpern können ohne Mitwirkung fremder Energien sich direct nur dann vollziehen, wenn jede einzelne Umwandlung für sich betrachtet ebenso wie ihre definitive Summe von einer Wärmeentwickelung begleitet ist. Mit anderen Worten: Die eigene Energie eines Anfangssystems kann sich entweder auf einmal oder allmälig in mehreren Cyklen erschöpfen, aber es kann bei diesen intermediären Umwandlungen kein Energiegewinn resultiren. Dies Theorem erfolgt aus den allgemeinen Principien der Thermochemie und darf bei der Interpretation der chemischen Reactionen nicht aus dem Auge gelassen werden. (Ann. Chim. Phys. [5.] **21.** 145 und 146. Oct.)

Berthelot, Ueber die *Bildungswärme des Kupferjodürs.* Die Resultate des Vf. stimmen mit denen überein, welche Thomsen erhielt, indem er Kupfersulfat durch Jodkalium gesättigt mit schwefliger Säure fällte. Er wandte 2 verschiedene Methoden an: 1. Fällung von 2 Aeq. Kupfersulfat durch 2 Aeq. Jodkalium; 2. Fällung von Kupferchlorid durch Jodkalium. Nach Ausführung einer Rechnung ergab sich:

$$Cu_2 + J = Cu_2J \text{ gefällt, entwickelt} \quad . \; . \; . \; . \quad + 16{,}9 \text{ cal},$$

während Thomsen + 16,3 angiebt, welche Zahl sich auf + 16,5 erhöht, wenn man die Daten zu Grunde legt, welche der Vf. bei seiner Rechnung anwendete. Bei der Aus-

führung seiner Versuche beobachtete er, dass die thermische Reaction des gelösten Jodkaliums auf Kupfersulfat und Kupferchlorid, ohne Zusatz einer anderen Substanz, Resultate giebt, welche merklich von denen abweichen, die einer blossen Fällung von Kupferjodür, gemengt mit einer äquivalenten Menge Jod, entsprechen würden, nach der Gleichung:

$$2CuSO_4 \text{ gelöst} + 2KJ \text{ gelöst} = 2KSO_4 \text{ gelöst} + Cu_2J + J.$$

In der That ergab die Reaction für je 1 Aeq. Salz gelöst in 2 l Flüssigkeit: + 3,76 cal und die Zersetzung des Kupferchlorid durch Jodkalium nach der Gleichung:

$$2KJ(1 \text{ Aeq.} = 2 \text{ l}) + 2CuCl(1 \text{ Aeq.} = 2 \text{ l}), + 3{,}80 \text{ cal},$$

während die thermische Berechnung für die Gleichung:

$$2KJ \text{ gelöst} + 2CuCl \text{ gelöst} = 2KCl \text{ gelöst} + Cu_2J = J, + 6{,}5 \text{ cal}$$

verlangt.

Es folgt aus diesen Zahlen, dass die Bildung des Kupferjodürs ihrer Totalität nach nicht durch einfache Mischung der Flüssigkeit sich vollzieht. Das Deficit beträgt für Kupfersulfat 3,4 cal und für Kupferchlorid 2,7 cal.

Der Vf. dachte zunächst daran, dass diese Abweichung auf temporäre Bildung einer gewissen Menge von Kupferjodid zurückzuführen sei. In der That hat Joergensen gezeigt, dass sich dieses Salz im gelösten Zustande bilden kann, wenn man Kupferjodür mit einer überschüssigen alkoholischen Jodlösung behandelt. Allein in dem Falle der Wechselzersetzung zwischen Jodkalium und Kupferchlorid oder Kupfersulfat ist die Reaction weniger einfach, und es scheint sich hierbei irgend ein Doppelsalz oder eine andere weniger bekannte, complexe Verbindung zu bilden. Operirt man mit gleichen Aequivalenten, so bleiben nur Spuren von Kupfer in Lösung, und die ganze Menge des Kupfers, sowie die des Jods wird in den Niederschlag gerissen. Das Kupferjodid müsste also unlöslich geworden sein, was wenig wahrscheinlich ist. Anstatt mit äquivalenten Mengen zu arbeiten, kann man auch die Kupferchloridlösung tropfenweise in Jodkalium giessen. Unter Anwendung von Lösungen, welche 1 Aeq. in 2l enthalten, beobachtete Vf., dass die ersten Tropfen Kupferchlorid, an der Stelle, wo sie in die Flüssigkeit fielen, einen kastanienbraunen Niederschlag erzeugten, welcher sich aber beim Umschütteln in grünlichblaue Flocken verwandelte, die allmälig auf den Boden der farblos gewordenen Flüssigkeit niedersanken. Es wurde hierauf mit einer sehr concentrirten Jodkaliumlösung (gleiche Theile Salz und Wasser) gearbeitet. und in diesem Falle löste sich der Niederschlag, der durch das tropfenweise Eingiessen derselben entstanden war, wieder vollständig auf. Bei weiterem Zusatze aber blieb ein permanenter Niederschlag, der ganz verschieden von dem Kupferjodür ist, bestehen. Dies gilt wenigstens so lange, als das Jodkalium in grossem Ueberschusse bleibt. Diese Beobachtungen deuten jedenfalls auf die Existenz gewisser Doppelsalze, die verschieden von dem Kupferjodür sind, hin. (Ann. Chim. Phys. [5.] **20**. 518—21. Aug.)

Ueber Di- und Tricarbinole*,

von

H. Kolbe.

Den Grundstein zum Lehrgebäude der heutigen organischen Chemie haben wir mit der Erkenntniss gewonnen, dass zusammengesetzte kohlenstoffhaltige Radicale an Stelle der Elemente, zumal des Wasserstoffes, in den anorganischen Verbindungen fungiren. Diese Wahrnehmung hat zur Erklärung der Homologie und damit weiter zur Entdeckung neuer Körperklassen geführt.

Aus der Erfahrung, dass der dem Methylalkohol homologe Aethylalkohol eines der drei typischen Wasserstoffatome des ersteren durch Methyl ersetzt enthält, ähnlich wie man die Essigsäure als methylirte Ameisensäure anzusehen gelernt hatte, entwickelte sich folgerichtig die Vorstellung, dass, wie im Methyl des Methylalkohols und im Formyl der Ameisensäure Substitution des Wasserstoffes durch Methyl und durch andere Alkoholradicale Statt hat, so auch im Ammoniak ein Atom Wasserstoff auf gleiche Weise sich müsse

* Die in dieser Abhandlung niedergelegten Vorstellungen sind zum Theil das Ergebniss der Vorstudien, welche ich bei der Bearbeitung meines kurzen Lehrbuches der organischen Chemie für das Capitel: „Aromatische Verbindungen" zu machen hatte.

substituiren lassen. Lange zuvor, ehe WURTZ und HOFMANN das Methylamin, Aethylamin etc. darstellen lehrten, hatte bei den Chemikern die Ueberzeugung Platz gegriffen, dass diese Amine dem Ammoniak ähnliche Eigenschaften besitzen.

Als die Gewissheit gewonnen war, dass im Ammoniak eines der drei typischen Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzbar ist, führte ein kleiner Schritt im Nachdenken weiter zu der Frage, ob nicht ebenso auch die beiden anderen typischen Wasserstoffatome des Ammoniaks in gleicher Weise substituirbar sein möchten. HOFMANN's höchst wichtige Entdeckung der secundären und tertiären Amine hat diese Erwartung nicht nur bestätigt, sondern gleich noch andere Entdeckungen im Gefolge gehabt.

Dass im Methyl und im Ammoniak je ein Atom Wasserstoff durch Alkoholradicale ausgetauscht werden kann, und dass im Ammoniak ausser diesem einen Wasserstoff auch noch die zwei anderen substituirbar sind, liess folgerichtig die den secundären und tertiären Ammoniaken entsprechenden secundären und tertiären Alkohole voraussehen. Auch hier ist der Idee die Bestätigung auf dem Fusse gefolgt.

Ich erachte die Wechselbeziehung, welche bis dahin zwischen dem Ammoniak und dem Methyl oder, um allgemeiner zu reden, zwischen den Aminen und Carbinen insofern bestanden hat, als die Bereicherungen unserer Kenntnisse auf dem einen Felde gleichen Gewinn dem anderen Gebiete gebracht haben, noch nicht für erschöpft. Die Entdeckung der Di- und Triamine wird auf unsere künftige Vorstellung von den Carbinen nicht ohne Einfluss bleiben, und zuverlässig die Entdeckung neuer Verbindungen, sowie die Erkenntniss jetzt noch ungekannter chemischer Beziehungen nach sich ziehen.

Wie den secundären und tertiären Aminen secundäre und tertiäre Carbinole entsprechen, so existiren zuverlässig auch Di- und Tricarbine, welche den Di- und Triaminen analog zusammengesetzt sind. Seiner Zeit wird ein dem Aethylendiamin entsprechendes Aethylendicarbinol von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} COH \\ COH \end{matrix}$ entdeckt werden, neben welchem unzweifelhaft auch ein Aethintricarbinol von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} COH \\ COH \\ COH \end{matrix}$ existirt. Ebenso gewiss giebt es den secundären und tertiären Di- und Triaminen parallel laufende secundäre und tertiäre Di- und Tricarbinole*. Folgende übersichtliche Zusammenstellung der die in's Auge gefasste Zusammensetzung ausdrückenden Formeln wird obige Vorstellungsweise verdeutlichen. In diesen Formeln sind als Beispiele die Amine und Carbine gewählt, welche Aethyl, Aethylen und Aethin als ein-, zwei- oder dreiwerthige Radicale enthalten. Selbstverständlich können an Stelle der letzteren ebenso wohl andere ein- u. mehrwerthige Radicale, Methyl, Phenyl, Phenylen etc., fungiren.

	Monoamine:	Monocarbinole:
primär	$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ Aethylamin.	$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} COH$ Aethylcarbinol.

* Ich habe diese Ideen schon vor 12 Jahren theils bestimmt ausgesprochen, theils angedeutet in einem bei Eröffnung des neuen Leipziger chemischen Laboratoriums gehaltenen Vortrage über die chem. Constitution der org. Kohlenwasserstoffe, welchen ich vier Jahre später in meiner bei VIEWEG in Braunschweig erschienenen Schrift: „Das chem. Laborat. der Universität Leipzig etc.“ veröffentlichte.

	Monoamine:	Monocarbinole:
secundär	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ Diäthylamin.	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}COH$ Diäthylcarbinol.
tertiär	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$ Triäthylamin.	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}COH$ Triäthylcarbinol.
	Diamine:	**Dicarbinole:**
primär	$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\N\end{matrix}$ Aethylendiamin.	$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}COH\\COH\end{matrix}$ Aethylencarbinol.
secundär	$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\N\end{matrix}$ Diäthylendiamin.	$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}COH\\COH\end{matrix}$ Diäthylendicarbinol.
secundär	$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_5,C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\N\end{matrix}$ Aethylendiäthyldiamin.	$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_5,C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}COH\\COH\end{matrix}$ Aethylendiäthyldicarbinol.
tertiär	$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\C_2H_5,C_2H_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\N\end{matrix}$ Diäthylendiäthyldiamin.	$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\C_2H_5,C_2H_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}COH\\COH\end{matrix}$ Diäthylendiäthyldicarbinol.
	Triamine:	**Tricarbinole:**
primär	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\N\\N\end{matrix}$ Aethintriamin.	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}COH\\COH\\COH\end{matrix}$ Aethintricarbinol.
secundär	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\N\\N\end{matrix}$ Diäthintriamin.	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}COH\\COH\\COH\end{matrix}$ Diäthintricarbinol.
secundär	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\(C_2H_5)_3\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\N\\N\end{matrix}$ Aethintriäthyltriamin.	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\(C_2H_5)_3\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}COH\\COH\\COH\end{matrix}$ Aethintriäthyltricarbinol.
secundär	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_5,H,H\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\N\\N\end{matrix}$ Aethinmonoäthyltriamin.	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_5,H,H\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}COH\\COH\\COH\end{matrix}$ Aethinmonoäthyltricarbinol.
tertiär	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\N\\N\end{matrix}$ Triäthintriamin. etc.	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}COH\\COH\\COH\end{matrix}$ Triäthintricarbinol. etc.

Wie von den Monocarbinolen nur die primären durch Oxydation Aldehyde und Säuren zu liefern vermögen, die secundären Monocarbinole aber zu Acetonen oxydirt werden, ebenso werden auch von den Di- u. Tricarbinolen nur die primären Aldehyde und Säuren erzeugen können, die secundären Di- und Tricarbinole nur Ketone geben.

Von den Aldehyden primärer Dicarbinole ist bislang nur ein einziges, das des Aethylendicarbinols, resp. der Bernsteinsäure, von den zugehörenden Säuren dagegen sind schon ziemlich viele, die zweibasischen Säuren der organischen Chemie, bekannt. Die Bernsteinsäure z. B. ist die dem Aethylendicarbinol zugehörende Säure; von der Aepfelsäure und Weinsäure, wie von der Brenzweinsäure u. a. sind die zugehörenden Alkohole noch nicht bekannt.

Die gedachten Beziehungen zwischen den primären Mono- und Dicarbinolen, resp. deren Aldehyden und Säuren, seien durch folgende Formeln veranschaulicht:

$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}COH$ Propylalkohol	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}CO$ Propylaldehyd	C_2H_5COOH Propionsäure.
$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}COH\\COH\end{matrix}$ Alkohol d. Bernsteinsäure (noch unbekannt).	$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}$ Aldehyd d. Bernsteins.	$C_2H_4\left\}\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.$ Bernsteinsäure.
$\left.\begin{matrix}C_2H_3,OH\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}COH\\COH\end{matrix}$ Alkohol der Aepfelsäure (noch unbekannt)	$\left.\begin{matrix}C_2H_3,OH\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}$ Aldehyd d. Aepfelsäure (noch unbekannt)	$C_2H_3,OH\left\}\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.$ Aepfelsäure.
$\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}COH\\COH\end{matrix}$ Alkohol d. Phtalsäure	$\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}$ Aldehyd der Phtals.	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.$ Phtalsäure.

Auch von den Ketonen der secundären Dicarbinole und der Dicarbinole überhaupt, ist unsere heutige Kenntniss noch sehr dürftig. Das Keton der Bernsteinsäure, das Diäthylendicarbonyl: $\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right.$ wird zuverlässig aus dem Diäthylendicarbinol, sobald wir dieses darstellen lernen, durch Oxydation ebenso leicht hervorgehen, wie wir das Dimethylcarbonyl (das gewöhnliche Aceton) durch gleichen Process aus dem (secundären) Dimethylcarbinol gewinnen:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}COH + O = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CO + H_2O$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}COH\\COH\end{matrix} + O_2 = \begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right. + 2H_2O.$$

Zu den Ketonen dieser Art gehört die fälschlicher Weise Anthrachinon genannte Verbindung (welche mit den eigentlichen Chinonen Nichts gemein hat, als eine Aehnlichkeit der empirischen Formeln), welche als das Keton der Phtalsäure angesehen werden darf, und aus dem zur Zeit noch nicht mit Sicherheit bekannten Diphenylendicarbinol durch Oxydation erhalten werden wird.

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}COH\\COH\end{matrix} + O_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix} + 2H_2O.$$

Diphenylendicarbinol sog. Anthrachinon.

Wenn wir Reductionsmittel kennen lernen, welche im Stande sind, den Alkoholen glatt ihren Sauerstoff zu entziehen, so werden wir leicht ebenso viele Kohlenwasserstoffe darstellen können, als wir Alkohole kennen. Durch directe Wegnahme des Sauerstoffatomes im Methylalkohol wird natürlich Methan entstehen, in gleicher Weise wird hervorgehen

aus Dimethylcarbinol: $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}COH$ der Kohlenwasserstoff: $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}C$

aus Methylendicarbinol: $\left.\begin{matrix}CH_2\\H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}COH\\COH\end{matrix}$ „ „ $\left.\begin{matrix}CH_2\\H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}C_2$

aus Dimethylendiäthyldicarbinol: $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_2\\C_2H_5, C_2H_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}COH\\COH\end{matrix}$ „ $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_2\\C_2H_5, C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}C_2$

aus Methintricarbinol: $\left.\begin{matrix}CH\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}COH\\COH\\COH\end{matrix}$ „ „ $\left.\begin{matrix}CH\\H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}C_3$

aus Trimethintricarbinol: $\left.\begin{matrix}CH\\CH\\CH\end{matrix}\right\}\begin{matrix}COH\\COH\\COH\end{matrix}$ „ „ $\left.\begin{matrix}CH\\CH\\CH\\H_3\end{matrix}\right\}C_3$

Dieser letztere Kohlenwasserstoff, das Trimethin-Trimethan, hat die Zusammensetzung des Benzols. Man gelangt so durch Vergleichung der Carbinole mit den zugehörenden Kohlenwasserstoffen, den Methanen, zu derselben Vorstellung von der Constitution des Benzols, welche ich auf Grund anderer chemischer Erfahrungen vor 12 Jahren an der zuvor bezeichneten Stelle ausgesprochen und ausführlich dargelegt habe.

Dass die Pyrogallussäure, wenn man sie als Trioxydhydrat des Trimethin-Tricarbins, d. h. als den tertiären Alkohol betrachten darf, welcher zum Benzol in gleicher Relation steht, wie das Trimethylcarbinol zum Trimethylmethan:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}COH = C_4H_{10}O \qquad \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}C = C_4H_{10},$$

Trimethylcarbinol Trimethylmethan.

$$\left.\begin{matrix}CH\\CH\\CH\end{matrix}\right\}\begin{matrix}COH\\COH\\COH\end{matrix} = C_6H_6O_3 \qquad \left.\begin{matrix}CH\\CH\\CH\\H_3\end{matrix}\right\}C_3 = C_6H_6,$$

Pyrogallussäure. Benzol.

in ihren Eigenschaften von dem Trimethylcarbinol abweicht, kann nicht befremden; sie sind indessen kaum mehr voneinander verschieden, als die dreibasische Tricarballylsäure von der einbasischen Buttersäure.

Bei weiterer Verfolgung der Beziehungen, in welchen die Carbinole zu den zugehörenden Kohlenwasserstoffen stehen, und speciell bei Erwägung der Vorstellung, dass das Trimethin-Tricarbinol (Pyrogallussäure) als Benzol aufgefasst werden kann, welches drei Wasserstoffatome durch drei Atome Hydroxyl ersetzt enthält, wirft sich die Frage auf, ob, wenn eine derartige Vertretung des Wasserstoffes im Benzol durch Hydroxyl Statt hat, nothwendig die drei (typischen) Wasserstoffatome des Benzols zu gleicher Zeit substituirt werden, oder ob nicht auch blos eins oder zwei (typische) Wasserstoffatome im Benzol gegen Hydroxyl sich austauschen lassen.

Die Zusammensetzung des Phenols und des einfach gechlorten Benzols geben hierauf Antwort. Wenn schon es noch nicht gelungen ist, das Benzol durch directe Oxydation in Phenol zu verwandeln, so hat dies doch auf kleinem Umwege geschehen können, und man darf deshalb das Phenol mit gleichem Rechte als Monoxybenzol auffassen, wie wir umgekehrt das Benzol als Phenol ansehen können, in welchem das Hydroxylatom durch Wasserstoff ersetzt ist. Hieraus darf man weiter folgern, dass auch aus dem Dimethin-Trimethan durch Oxydation nicht blos das Dimethintricarbinol hervorgehen wird:

$$\left.\begin{array}{l}CH\\CH\\H_3\\H_3\end{array}\right\}C_3 + 3O = \begin{array}{l}CH\\CH\\H_3\end{array}\left\{\begin{array}{l}COH\\COH,\\COH\end{array}\right.$$

Dimethintricarbol

sondern dass neben diesem auch noch dem Phenol analoge Verbindungen von der Zusammensetzung $\left.\begin{array}{l}CH\\CH\\H_3\\H\end{array}\right\}C_3{}^{OH}_{OH}$ und $\left.\begin{array}{l}CH\\CH\\H_3\\H_2\end{array}\right\}C_3OH$ existiren; ja es ist denkbar, dass es ein Monomethin-Tricarbinmonoxydhydrat von der Zusammensetzung: $\left.\begin{array}{l}CH\\H_3\\H_3\\H_2\end{array}\right\}C_3OH$ giebt, welches mit dem Butylalkohol: C_4H_9OH gleiche Zusammensetzung hat, aber nicht identisch ist.

Ich schalte hier zum Verständnisse meiner Auffassung und zur Beseitigung scheinbar triftiger, aber doch nicht stichhaltiger Entgegnungen folgende Bemerkungen ein.

Das geistige Auge der modernen Chemiker ist gegenwärtig für die Würdigung der Functionen, welche die elementaren und die näheren zusammengesetzten Bestandtheile in den chemischen Verbindungen haben, mehr oder weniger verschleiert dadurch, dass man die Erforschung der, wie Berzelius sie nennt, zur Zeit (und jetzt immer noch) höchsten Aufgabe der Chemie, die der chemischen Constitution, gar zu leicht nimmt, und dass man den Anforderungen, welche diese Aufgabe stellt, Genüge geleistet zu haben meint, wenn man die Symbole der elementaren Bestandtheile der Verbindungen auf dem Papiere in das Auge befriedigende Bindung gebracht hat. Das mechanische Formuliren hat den chemischen Gedanken, welchem einen symbolischen Ausdruck zu geben die chemischen Formeln bestimmt sind, mehr und mehr in den Hintergrund gedrängt.

Als ich vor 22 Jahren (1858) in meinem Lehrbuche der organischen Chemie (Bd. I. S. 762) die Vermuthung aussprach, die ich 2 Jahre später in einer Abhandlung „über den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den anorganischen Verbindungen“ weiter ausführte: dass neben den primären Alkoholen auch secundäre und tertiäre existiren möchten, lag die Mehrzahl der Chemiker noch in den Banden der nach Schablonen arbeitenden Typentheorie. Man war damals befriedigt und meinte seine Aufgabe erfüllt zu haben, wenn man die in Untersuchung genommene Substanz lege artis dem richtigen, einfachen oder gemischten Typus zugewiesen hatte, ähnlich wie man jetzt, 20 Jahre später, nachdem die Typentheorie längst überstanden ist, durch mechanische Arbeit anderer Art, nämlich mit eleganter Bindung und Verkettung, sogar Verankerung (!) der elementaren Atome auf dem Papiere den Anforderungen der Wissenschaft Genüge geleistet zu haben glaubt.

Ich galt damals, weil mich die Typentheorie in keiner Weise befriedigte, und weil ich, dieselbe als eine Verirrung ignorirend, fortfuhr, den näheren Bestandtheilen der chemischen Verbindungen nachzuspüren, um damit möglichst Einsicht in die chemische Constitution derselben zu gewinnen, als Sonderling. Ich erinnere mich noch, wie ein mir befreundeter namhafter Chemiker wegen meines Eigensinnes, wie er sich ausdrückte, nicht mit den Anderen gehen, von der Typentheorie Nichts wissen zu wollen, freundschaftlich mir ernsten Vorhalt machte.

Wenn derselbe jetzt diese Zeilen liest, wird er sich meiner ihm damals als Antwort gegebenen Voraussagung erinnern, dass in 10 Jahren die Typentheorie ein überwundener Standpunkt sein werde. Sie hat die 10 Jahre nicht überlebt!

Ich bringe dies deshalb in Erinnerung, um den Vielen, welche blos in der Gegenwart leben, und die Entwickelung der Chemie während der letzten Decennien nicht studirt haben, es erklärlich zu machen, dass meine Hypothese secundärer und tertiärer Alkohole anfangs auch keinen Anklang fand, dass sie mehrere Jahre öffentlich ignorirt, privatim belächelt wurde. Es fehlte eben damals das Verständniss für derartige Betrachtungen, für welche die Schablonen der Typentheorie keinen Spielraum gaben.

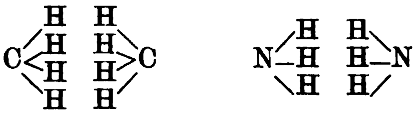
Ich bin mir vollkommen darüber klar, und habe es gesprächsweise bereits erfahren, dass jetzt ebenso für die Vorstellung von secundären und tertiären Di- und Tricarbinolen, resp. -Methanen das Verständniss fehlt. Man ist, wie früher durch die Typentheorie, so jetzt durch die Dogmen von der Structur und von der Verkettung der Atome im Vorurtheile befangen.

Ich habe den Einwand gegen obige Auffassung der chemischen Constitution des Methylen-Dicarbinoxydhydrates und Methin-Tricarbinoxydhydrates vorausgesehen, und er ist mir im Gespräche über diesen Gegenstand auch entgegengebracht wrrden, dass ersteres mit dem Propyloxydhydrate und letzteres mit dem secundären Butylalkohol nicht isomer, sondern identisch sei.

Beides lässt sich durch blosses Formuliren leicht demonstriren.

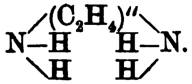
Kein Freund von den Bindungsstrichen, welche die modernen chemischen Structurformeln verunzieren, und womit man — ähnlich, wie man die Kinder durch Abzählen an den Fingern Addiren u. Subtrahiren lehrt — demonstrirt, mit welchen anderen Atomen das Atom eines Elementes und wie viele Male es damit verankert ist, will ich doch, um mich denen, welche an diese Fingersprache gewöhnt sind, thunlichst verständlich zu machen, dieselbe ausnahmsweise hier gebrauchen, auch dem modernen Streben nach Symmetrie im Schreiben dieser Structurformeln Rechnung tragen.

Folgende Schema

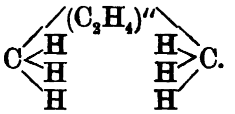


drücken die Zusammensetzung, erstere zwei von zwei Molekülen Methan, die zwei anderen von zwei Molekülen Ammoniak aus.

Eine Verkettung der zwei Moleküle Ammoniak zu einem Molekül erfolgt, wenn in denselben je 1 Atom Wasserstoff durch ein zweiwerthiges Radical, z. B. Aethylen substituirt wird. Die Structurformel des Aethylendiamins ist:



Die Structurformel, welche die Zusammensetzung des Aethylendimethans, d. i. der Verbindung ausdrücken soll, welche aus 2 Molekülen Methan durch Austausch von zwei Wasserstoffatomen derselben gegen Aethylen in gleichem Sinne entstanden gedacht wird, wie das Aethylendiamin aus zwei Molekülen Ammoniak hervorgeht, und welche letzterem analog zusammengesetzt ist, gewinnt folgende Gestalt:



Der gewiegte Chemiker kann diese Verkettungsstriche wohl entbehren; ihm ist die einfache Formel, durch welche Hofmann, als er das Aethylendiamin entdeckte, dessen rationelle Zusammensetzung ausdrückte, nämlich: $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, ebenso verständlich, wie jene mit Bindestrichen überladene gestreckte Structurformel. In gleichem Sinne wähle ich statt obiger, für den ersten Anfänger vielleicht fasslicheren Structurformel des Aethylen-Dimethans, die für Jeden, der sie verstehen will, ebenso deutliche einfachere Formel: $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}C_2$. Dieselbe drückt aus, dass, wie im Aethylendiamin die zwei Stickstoffatome, so im Aethylen-Dimethan die entsprechenden zwei Kohlenstoffatome einander coordinirt sind.

Dem Aethylendiamin isomer ist das Aethyl-Amido-Monoamin: $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2N\\H\end{matrix}\right\}N$ (Aethylhydrazin) u. das noch unbekannte Amidoäthyl-Monoamin: $\left.\begin{matrix}H\\(C_2H_4,H_2N)\\H\end{matrix}\right\}N$. Niemand wird diese drei isomeren Amine für identisch halten. Ebenso unberechtigt ist die Vorstellung, dass die dem Aethylen-Dimethan isomeren Methane, das Aethyl-Methyl-Monomethan und das Trimethyl-Monomethan identisch seien:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}C_2 \qquad \left.\begin{matrix}(CH_3,H_2C)\\CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}C \qquad \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}C.$$

Aethylen-Dimethan. Aethyl-Methyl-monomethan. Trimethyl-monomethan.

Das Gleiche gilt von den folgenden Methanen: Methylen-Dimethan, Aethyl-Monomethan und Dimethyl-Monomethan:

$$\left.\begin{matrix}CH_2\\H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}C_2 \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C \qquad \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}C,$$

wie auch vom Methin-Trimethan, dem isomeren Aethyl-Methyl-Monomethan und Trimethyl-Monomethan:

$$\left.\begin{matrix}CH\\H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}C_3 \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}C \qquad \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}C.$$

Methin-Trimethan. Aethyl-Methyl-Monomethan. Trimethyl-Monomethan.

Denken wir uns in diesen substituirten Methanen je eins der typischen Wasserstoffatome, d. h. derjenigen, welche in den Dimethanen mit den zwei coordinirten und in den Trimethanen mit den drei coordinirten Methankohlenstoffatomen verbunden sind, durch Hydroxyl ersetzt, so gehen aus dem Aethylen- und dem Methylen-Dimethan die Carbinole hervor:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\\H_2\\H,OH\end{matrix}\right\}C_2 \qquad \left.\begin{matrix}CH_2\\H_2\\H_2\\H,OH\end{matrix}\right\}C_2.$$

Aethylen-Oxydimethan. Methylen-Oxydimethan.

Sie sind isomer, ersteres mit dem Aethyl-Methyl-Carbinol und dem Trimethylcarbinol, überhaupt mit den Butylalkoholen, letzteres mit dem Aethyl-Carbinol (Propylalkohol) und Dimethyl-Carbinol (Isopropylalkohol), wie folgende Formeln ausdrücken:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\\H_2\\H,OH\end{matrix}\right\}C_2 \text{ isomer mit } \left.\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\\H\\OH\end{matrix}\right\}C \text{ und mit } \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\\OH\end{matrix}\right\}C.$$

Aethylen-Hydroxyl-Dimethan. Aethyl-Methyl-Hydroxyl-Methan. Trimethyl-Hydroxylmethan.

$$\left.\begin{matrix}CH_2\\H_2\\H_2\\H,OH\end{matrix}\right\}C_2 \text{ isomer mit } \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\\OH\end{matrix}\right\}C \text{ und mit } \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H\\OH\end{matrix}\right\}C.$$

Methylen-Hydroxyl-Dimethan. Aethyl-Hydroxyl-Methan (Propylalkohol). Dimethyl-Hydroxyl-Methan (Isopropylalkohol).

Die gleichen Beziehungen walten ob zwischen dem Monomethin-Trimethan und dem isomeren Trimethyl-Monomethan:

$$\left.\begin{array}{r} CH \\ H_3 \\ H_3 \\ H_3 \end{array}\right\} C_3 \qquad \left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ H \end{array}\right\} C,$$

Monomethin-Trimethan Trimethyl-Monomethan

und den correspondirenden hydroxylirten Verbindungen:

$$\left.\begin{array}{r} CH \\ H_3 \\ H_3 \\ H_2,OH \end{array}\right\} C_3 \qquad \left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ OH \end{array}\right\} C.$$

Methin-Hydroxyl Trimethan

Trimethyl Hydroxyl-Methan (Trimethylcarbinol).

Von ersteren lässt sich erwarten, dass es dem analog zusammengesetzten Trimethin-Hydroxyl-Trimethan:

$$\left.\begin{array}{r} CH \\ CH \\ CH \\ H_2,OH \end{array}\right\} C_3,$$

d. i. der Carbolsäure ähnliche Eigenschaften hat.

Es leuchtet ein, dass neben dem tertiären Trimethin-Trimethan (dem Benzol) und dem tertiären Trimethin-Hydroxyl-Trimethan (Carbolsäure) auch die entsprechenden secundären Verbindungen:

$$\left.\begin{array}{r} CH \\ CH \\ H_3 \\ H_3 \end{array}\right\} C_3 \quad \text{und} \quad \left.\begin{array}{r} CH \\ CH \\ H_3 \\ H_2,OH \end{array}\right\} C_3$$

Dimethin-Trimethan

Dimethin-Hydroxyl-Trimethan

existiren, und dass in gleicher Weise secundäre Dimethane vorhanden sind, z. B.:

$$\left.\begin{array}{r} CH_2 \\ CH_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{array}\right\} C_2 \qquad \left.\begin{array}{r} CH_2 \\ CH_2 \\ H_2 \\ H, OH \end{array}\right\} C_2$$

Dimethylen-Dimethan

Dimethylen-Hydroxyl-Dimethan

ferner eine der Pyrogallussäure correspondirende Dimethanverbindung:

$$\left.\begin{array}{r} CH \\ CH \\ CH \\ (OH)_3 \end{array}\right\} C_3 \qquad \left.\begin{array}{r} CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ (OH)_2 \end{array}\right\} C_2.$$

Pyrogallussäure

Trimethylen-Dihydroxyl-Dimethan.

Die Vergleichung der Di- und Trimethane mit den Di- und Triaminen lässt die Entdeckung anderer, analog constituirter Verbindungen voraussehen. Wir verdanken Hofmann die sehr werthvolle Entdeckung, dass in den Dia-

minen eins der zwei coordinirten Stickstoffatome durch dreiwerthigen Phosphor ersetzt werden kann; dem Aethylendiamin: $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\N\end{matrix}$ correspondirt die Verbindung $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\N\end{matrix}$. Diese zwei Verbindungen sind selbst zwar noch nicht dargestellt, aber doch Derivate derselben.

Wir haben in dem Silicium ein nicht blos vierwerthiges, sondern auch in seinen Verbindungen dem Kohlenstoffe mehrfach ähnliches Element, demselben wenigstens ebenso ähnlich, wie der Phosphor dem Stickstoffe. Es liegt deshalb die Vermuthung nahe, dass wir lernen werden, Di- und Trimethane darzustellen, welche ein, resp. zwei coordinirte Methankohlenstoffatome durch Silicium substituirt enthalten. Es möge genügen, dieser Vorstellung, welche ich jetzt nicht weiter ausführen will, durch folgende wenige Formeln einen Ausdruck zu geben:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\qquad\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\\H_3\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C\\Si\end{matrix}\qquad\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\\H_2\\H,OH\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\qquad\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\\H_2\\H,OH\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C\\Si\end{matrix}$$

$$\left.\begin{matrix}CH\\CH\\CH\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C\\C\\C\end{matrix}\qquad\left.\begin{matrix}CH\\CH\\CH\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C\\C\\Si\end{matrix}\qquad\left.\begin{matrix}CH\\CH\\CH\\H_2,OH\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C\\C\\C\end{matrix}\qquad\left.\begin{matrix}CH\\CH\\CH\\H_2,OH\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C\\C\\Si\end{matrix}$$

$$\left.\begin{matrix}CH\\CH\\CH\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C\\Si\\Si\end{matrix}\qquad\left.\begin{matrix}CH\\CH\\CH\\H_2,OH\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C\\Si\\Si\end{matrix}.$$

So weit bis jetzt unsere Erfahrungen reichen, enthalten alle Verbindungen, welche wir aromatische nennen, Trimethin-Tricarbinradical, $\left.\begin{matrix}CH\\CH\\CH\\H_2\end{matrix}\right\}C_3$, das Phenyl, oder Abkömmlinge davon. Essigsäure und Benzoësäure unterscheiden sich nicht dadurch voneinander, dass in ersterer die Atome eine offene, in dieser eine geschlossene Kette, einen Ring, bilden — eine überhaupt unverständliche Fiction! — sondern darin, dass die Essigsäure ein Monocarbin, das Methyl, die Benzoësäure ein Tricarbin, das Phenyl, mit Carboxyl verbunden, besitzen, oder, was dasselbe besagt, an Stelle des Wasserstoffatoms der Ameisensäure enthalten, von welcher beide sich ableiten.

Wir entbehren zur Zeit noch der präcisen Definition von „fetten und aromatischen Verbindungen", gelangen aber vielleicht dazu, wenn wir drei Classen von organischen Stoffen unterscheiden: 1. solche, welche nur Monocarbine enthalten; 2. solche, welche nur Dicarbine, oder neben diesen noch Monocarbine enthalten; 3. solche, worin Tricarbine fungiren. Zu der ersten Classe gehören die sogen. fetten Säuren, ihre Alkohole, Aldehyde und Ketone, zu der zweiten die zweibasischen Säuren nebst den zugehörenden Alkoholen etc., die Mehrzahl der Kohlehydrate ff., zu der dritten Classe alle diejenigen Substanzen, welche wir aromatische zu nennen pflegen.

Nachdem von verschiedenen anderen Chemikern Vermuthungen über die

Constitution des Traubenzuckers ausgesprochen sind, z. B. von FITTIG (Grundriss der organ. Chem. 10. Aufl. S. 256), welcher daselbst eine Formel giebt, ohne dieselbe zu interpretiren, die Formel: CH_2-OH(CG.OH)$_4$CHO, welche besagt, dass das Molekül Traubenzucker 1 At. Oxymethyl, 4 At. Oxymethylen und 1 At. Formyl enthalte, sei es mir gestattet, hier auch von meinem Standpunkte aus für den Traubenzucker eine Formel aufzustellen, und zugleich den Gedanken, welchen sie symbolisch ausdrückt, mit Worten auszusprechen. Die

$$\text{Formel:}\quad \left.\begin{array}{l} (CH,\ HO)'' \\ (CH,\ HO)'' \\ (CH_2, HO)' \\ (CH_2, HO)' \end{array}\right\} \begin{array}{l} COH \\ COH \end{array}$$

soll der Vorstellung symbolischen Ausdruck geben, dass der Traubenzucker ein Dicarbinol ist, welches 2 At. Oxymethylen und 2 At. Oxymethyl enthält, mit einem Worte, dass der Traubenzucker Di-oxymethylen-Di-oxymethyl-Dicarbinol ist.

Noch sei bemerkt, dass die in obiger Formel sich ausdrückende Vorstellung von der Constitution des Traubenzuckers, von den Atomverschiebungen, welche im Molekül des Traubenzuckers sich vollziehen, wenn derselbe unter dem Einflusse der Hefe in Alkohol und Kohlensäure zerfällt, und wenn er durch Caseïn sich zu Milchsäure umsetzt, ein anschauliches Bild und befriedigende Erklärung giebt.

Bei der Zerlegung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure veranlasst die Hefe durch räthselhafte Kraft den Austausch der zwei Wasserstoffatome in jedem der zwei Oxymethylene durch je ein Atom Sauerstoff aus den zwei Oxymethylenen, in dem Sinne, wie folgende zwei Formeln ausdrücken:

$$\left.\begin{array}{l} CH_2,\ HO \\ CH,\ HO \\ CH_2,\ HO \\ CH,\ HO \end{array}\right\} \begin{array}{l} COH \\ COH \end{array} = \begin{array}{l} COO \\ COO \\ \left.\begin{array}{l} CH_3,\ H_2 \\ CH_3,\ H_2 \end{array}\right\} \begin{array}{l} COH. \\ COH \end{array} \end{array}$$

Selbstverständlich kann ein Körper von solcher Zusammensetzung, wie letztere Formel ausspricht, nicht bestehen. Es folgt sofort der Zerfall in 2 Mol. Alkohol und 2 Mol. Kohlensäure:

$$\begin{array}{l} COO \\ COO \\ \left.\begin{array}{l} CH_3,\ H_2 \\ CH_3,\ H_2 \end{array}\right\} \begin{array}{l} COH \\ COH \end{array} \end{array} = \underset{\text{Alkohol.}}{2(CH_3,\ H_2COH)} + 2CO_2.$$

Die Umwandlung des Traubenzuckers in Milchsäure vollzieht sich dadurch, dass die zwei Sauerstoffatome der zwei Oxymethyle sich von den zwei Wasserstoffatomen ablösen, und auf die zwei Atome COH übergehen, wie sich in den Formeln ausspricht:

$$\left.\begin{array}{l} CH_2,\ HO \\ CH,\ HO \\ CH_2,\ HO \\ CH,\ HO \end{array}\right\} \begin{array}{l} COH \\ COH \end{array} \qquad \left.\begin{array}{l} CH_3 \\ CH,\ HO \\ CH_3 \\ CH,\ HO \end{array}\right\} \begin{array}{l} COOH \\ COOH \end{array}$$

Letzteres Product, welches selbstverständlich ebenfalls nicht existiren kann, spaltet sich sofort in zwei Moleküle Milchsäure:

$$\left.\begin{array}{l} CH_3 \\ CH,\ HO \\ CH_3 \\ CH,\ HO \end{array}\right\} \begin{array}{l} COOH \\ COOH \end{array} = 2 \left.\begin{array}{l} CH_3 \\ H \\ HO \end{array}\right\} CCOOH.$$

Die Umwandlung des Traubenzuckers durch nascirenden Wasserstoff in

Mannit gewinnt befriedigende Erklärung durch die Vorstellung, dass von den zwei Wasserstoffatomen, welcher jener aufnimmt, eins sich mit einem Atom Oxymethylen zu Oxymethyl verbindet, und dass dieses nebst dem zweiten Wasserstoffatome, also zwei einwerthige Radicale, die Stelle des zweiwerthigen Oxymethylens vertritt, was folgende Formel ausdrückt:

$$\text{Mannit} = \left.\begin{matrix} CH_2HO \\ H,CH_2HO \\ CH_2HO \\ CH,HO \end{matrix}\right\} \begin{matrix} COH \\ COH \end{matrix}$$

d. i. Oxymethylen-Tri-oxymethyl-Hydro-Dicarbinol.

Ich enthalte mich, hier weitere nahe liegende Hypothesen über die Constitution der sich aus dem Mannit ableitenden Verbindungen, sowie über die des Rohrzuckers, Amylums und anderer Kohlehydrate auszusprechen. (Journ. pr. Chem. [N. F.] **22.** 147—165. Mai. Leipzig.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber das Verhalten des Jods zu Phosphor und Acetylensilber von R. Böttger. Bringt man in ein Reagensglas ein linsengrosses Stück wohlabgetrockneten Phosphors und überschüttet es mit einer Messerspitze voll fein gepulverten Jods, so sieht man beide Stoffe blitzschnell, unter völlig gefahrlosem Aufflammen, sich zu rothem Jodphosphor vereinigen. Bedient man sich dagegen zu diesem Versuche des amorphen Phosphors, so findet nicht die geringste Reaction statt. Dem Wesen nach sind bekanntlich beide Modificationen des Phosphors völlig gleich, unterscheiden sich aber, wie wir sehen, in ihren Eigenschaften wesentlich von einander. — Was das Verhalten des Jods zu Acetylensilber anbelangt, so ist dieses ein weit energischeres, als das des Jods zu gewöhnlichem Phosphor. Bringt man etwa 1 g trocknes Acetylensilber (gewonnen durch längeres Einleiten von Steinkohlen-Leuchtgas in eine Auflösung von salpetersaurem Silber) auf ein Blatt Papier und dicht daneben ein gleiches Volumen fein geriebenes Jod, und vereinigt dann beide vorsichtig mittels einer Federfahne, so erfolgt in wenig Augenblicken eine heftige Detonation. (Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankfurt a. M. 1878|79. 17.)

Patente: R. Ch. Anderson, Woodgreen. *Galvanische Batterie.* (E. P. **3436.** **26.** Aug. 1879.) — Badische Anilin- und Sodafabrik. Mannheim. *Darstellung der Nitrosulfosäuren des α-Naphtols und insbesondere Darstellung der Dinitronaphtolsulfosäure.* (D. P. 10785. 28. Dec. 1879.) — H. M. A. Berthaut, Paris. *Fabrication von Aluminium und Magnesium.* Zersetzung der geschmolzenen Natriumdoppelchloride durch den Strom einer electrodynamischen Maschine. (E. P. 3579. 6. Sept. 1879.) — G. W. Bremner, London. *Klebgummi aus Aluminiumphosphat.* Glühen eines Gemisches von natürlichem Thonerdephosphat mit dem 5. Theile Gyps, Mischen mit verdünnter Schwefelsäure und Behandlung mit Dampf; zuletzt Zusatz von Wasserglas. (E. P. 35[illegible] 6. Sept. 1879.)

Inhalt: Andrejeff, M., Anatomische Apparate zum Auswaschen von Niederschlägen 722. — R. Ch. Anderson, Galvanische Batterie 736. — Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung der Nitrosulfosäuren des α-Naphtols und insbesondere Darstellung der Dinitronaphtolsulfosäure 736. — Berthaut, H. M. A., Fabrication von Aluminium und Magnesium 736. — Berthelot, Theorem der successiven Umwandlungen 723; Bildungswärme des Kupferjodürs 723. — Böttger, R., Verh. von Jod zu Phosphor und Acetylensilber 736. — Bremner, G. W., Klebgummi aus Aluminiumphosphat 736. — Ditte, A., Zersetzung des Salzes durch Flüssigkeiten 722. — Kolbe, H., Di- und Tricarbinole 724. — Latschinoff, D., Regulator zur elektrischen Beleuchtung 722. — Leeds, A. R., Einw. des Lichtes auf lösliche Jodide 722. — Lenier, Löslichkeit fester Körper in Gasen 721. — Markl, A., Analytische Wagen mit constanter Empfindlichkeit 722. — Mixter, W. G., Dampfdichte einiger Ammonium- und Ammoniakverbb. 723. — Nessen, Best. der spec. Wärme nach der Abkühlungsmethode 722. — Ramsay, W., Kritischer Zustand der Gase 721. — Schischkoff, L., Hypothese der Erklärung der verschiedenen Formen der Materie 721. — Winkelmann, A., Dampfspannungen homologer Reihen 723. —

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

c.' : Q

No. 47. **Chemisches Central-Blatt.** 24. Novemb. 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

DEC 13 1880

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot, Ueber das *Kupferchlorür*. (Ann. Chim. Phys. [5.] **20**. 504—21. Aug. C.-Bl. 1880. 49.)

Berthelot, *Zusammenhang zwischen Lösungs- und Verdünnungswärme*. (Ann. Chim. Phys. [5.] **20**. 503—504. Aug. C.-Bl. 1880. 49.)

Berthelot, Ueber die *Bildungswärme des Chloralhydrats*. (Ann. Chim. Phys. [5.] **20**. 521—31. Aug. C.-Bl. 1880. 98, 191, 210.)

Berthelot, Ueber den *Einfluss der Zeit bei der Bildung der Salze*. Bei seinen Untersuchungen über die Aether im Jahre 1860—62 hat der Vf. eine systematische Reihe von Bestimmungen über die Schnelligkeit der chemischen Reactionen ausgeführt, ein Untersuchungsfeld, welches in neuerer Zeit von verschiedenen Experimentatoren bearbeitet wird. Wenn er an diese Arbeiten erinnert, so geschieht es, um auf den Gegensatz aufmerksam zu machen, der zwischen der Bildung der Aether, welche im Allgemeinen sehr langsam verläuft, und der Reaction der Salzlösungen besteht, deren Dauer meistens eine so kurze ist, dass sie sich gar nicht messen lässt. Lässt man eine in Wasser gelöste Säure auf eine gelöste Base oder ein gelöstes Salz, oder auch eine gelöste Base auf eine gelöste Säure oder ein gelöstes Salz oder endlich 2 gelöste Salze auf einander einwirken, so bildet sich in allen den Fällen, wo durch die Wechselwirkung nur lösliche Producte entstehen, ein homogenes System, und die Reaction erfordert im Allgemeinen keine längere Zeit, als zur Mischung der Flüssigkeiten nöthig ist. Dies lässt sich sowohl durch thermische Bestimmungen, als auch durch Dichtigkeitsmessungen unmittelbar nach der Mischung und nach Ablauf einiger Zeit feststellen. Da aber a priori einige Zweifel über die wahre Dauer der Salzreactionen ausgesprochen worden sind, so erscheint es oppertun, zu zeigen, dass diese Zweifel unbegründet sind und mit der Beobachtung im Widerspruche stehen. In der That wurde eine sehr grosse Zahl calorimetrischer Messungen nach der gleich zu beschreibenden Methode der reciproken Zersetzungen ausgeführt, und niemals konnte man einen thermischen Effect beobachten, welcher die Folge einer langsamen Zersetzung der Veränderung in der Flüssigkeit hätte sein können. Der Vf. besitzt Lösungen, deren Bereitung er auf mehr als 10 Jahre zurückdatirt, und welche während dieser Zeit eine unveränderte chemische Constitution bewahrt haben, und zwar von den ersten Sekunden ihrer Darstellung angerechnet; nicht nur die thermischen, sondern auch alle physikalischen Eigenschaften sind unverändert geblieben. Die Art und Weise, auf welche dies bewiesen wurde, ist folgende. Wenn ein flüssiges, festes oder gasförmiges System langsame Aenderungen in Folge einer progressiven Modification seiner physikalischen oder chemischen Constitution erleidet, so entgehen diese Veränderungen der thermischen Untersuchung nicht, welches auch die zu ihrer Vollendung nöthige Zeit sein mag. Um sie nachzuweisen, braucht man sich nur auf das „*Theorem der langsamen Wirkung*" zu stützen; welches lautet: die bei einer langsamen Reaction entwickelte Wärmemenge ist die Differenz zwischen derjenigen, welche entwickelt wird, wenn man das System der Composanten durch dasselbe Reactiv auf denselben Endzustand bringt wie das der Producte der langsamen Wirkung. Der Vf. hat zahlreiche positive Anwendungen dieses Theorems bei dem Studium verschiedener Erscheinungen gemacht, von denen er nur erwähnt: die langsame Bildung der Aether und Amide, die electrische Erzeugung

des Ozons, die verschiedenen Zustände des Schwefels, die verschiedenen Zustände frisch geschmolzener und gefällter Körper, die freiwillige Zersetzung des Triammoniumphosphats, die langsame Hydratation gewisser Anhydride innerhalb ihrer wässerigen Lösung (Acetanhydrid, zweifach schwefligsaures Kali etc.), die progressive Spaltung der Eisenoxydsalze in Lösungen etc. Es hat sich hierbei immer gezeigt, dass bei Salzlösungen die Zeit nur in ganz besonderen Fällen intervenirt, wo es sich um gewisse Veränderungen des Hydratationszustandes oder isomere Umwandlungen handelt. Im Allgemeinen aber vollziehen sich die Reactionen zwischen Säuren und Basen sowie zwischen Salzen immer innerhalb einer ausserordentlich kurzen Zeit. Diese Methode gestattet ausserordentlich verschiedenartige Anwendungen, welche sich gegenseitig controliren. Es genügt z. B.: 2 Salze durch Verbindung derselben Base mit 2 verschiedenen Säuren zu bereiten und in dem Augenblicke ihrer Entstehung die Bildungswärme zu bestimmen; hiernach dieselben beiden Salze, nachdem sie vor längerer Zeit gebildet waren, zu zersetzen, indem man auf jedes das Salz der anderen Säure wirken lässt, und hierbei ebenfalls die entwickelte oder absorbirte Wärmemenge zu bestimmen. Unter sonst gleichen Bedingungen der Concentration und der Temperatur ist die Differenz zwischen den Bildungswärmen der beiden Salze gleich der Differenz zwischen den Wärmemengen, welche bei der reciproken Einwirkung der Säuren auf die antagonistischen Salze auftreten. Nun aber wird sich eine solche Gleichheit, die a priori bewiesen ist, bei dem Versuche nur dann verificiren, wenn die Reactionen der Salze unmittelbar sich vollenden und der Endzustand der Flüssigkeit identisch ist; ist dies nicht der Fall, so werden sich thermische Residua zeigen, welche eine Folge des unvollkommenen Characters der Reactionen wären. Der Vf. hat diese Methode vorzüglich in Anwendung gebracht, um zu finden, ob sich bei der Verbindung der Borsäure mit den Alkalien die ganze Wärmemenge unmittelbar während der Reaction entwickelt: Der Versuch hat gezeigt, dass dies in der That der Fall ist, und zwar sowohl mit vorher gelöster Säure, als auch mit wasserfreier Säure; aber auch aus den Ergebnissen sehr vieler anderer, von ihm selbst als auch von Thomsen ausgeführten Versuche über die reciproken Wirkungen der Säuren und Salze (Sulfate des Kalium, Natrium, Ammonium, Magnesium, Aluminium; Oxyde des Zink, Eisen, Kupfer, Chlorid, Bromid, Jodid, Cyanid; Sulfide des Kalium, Natrium, Ammonium. Chlorid, Calcium, Strontium, Barium, Magnesium, Aluminium, Eisen, Zink, Kupfer; Carbonate, Borate, Oxalate, Phosphate, Citrate des Kalium, Natrium, Ammonium; Nitrate, Acetate, Benzoate, Formiate des Kalium, Natrium, Ammonium, Magnesium; Oxyde des Eisen, Zink, Kupfer, Blei, Silber; die Propionate, Butyrate, Valerate, Phenate, Pikrate des Kalium, Natrium, Ammonium) konnte dieselbe Schlussfolgerung abgeleitet werden. In den Originalabhandlungen findet man die mit allen diesen Salzen ausgeführten thermischen Messungen verzeichnet, und zwar sowohl diejenigen, welche sich auf die directe Verbindung der Säuren und der Basen beziehen, als auch die durch reciproke Zersetzung der Salze durch die entsprechenden Säuren erhaltenen. Auf diese Bestimmung stützt sich der Vf., um den fast augenblicklichen Verlauf derartiger Reactionen zu constatiren. Das Gleiche ergiebt sich aus den Zersetzungen durch Alkalien: als man nämlich der Reihe nach Kali, Ammoniak, Baryt, Strontian, Kalk, Aethylamin, Trimethylamin, Anilin etc. auf Salze derselben Säure mit anderen Basen einwirken liess, so war, wie es der Theorie nach der Fall sein musste, die Differenz zwischen den thermischen Resultaten gleich derjenigen zwischen den unmittelbar gemessenen Neutralisationswärmen. Endlich führten auch noch mehrere Hundert Versuche über die Wechselzersetzung gelöster Salze, wobei eine Abscheidung eines unlöslichen Salzes erfolgt, zu dem gleichen Ergebniss.

Hiernach geschieht es mit Unrecht, wenn man in neuester Zeit annimmt, dass sich die Reactionen gelöster Basen und Säuren auf gelöste Salze nicht augenblicklich vollziehen, und dass sie sich im Allgemeinen über diejenige Zeit hinaus verlängern, während welcher man eine Temperaturänderung beobachtet. Ohne Zweifel wird keine Reaction in absolutem Sinne momentan sein, vielleicht wird es einmal gelingen, auch für Salzreactionen nachzuweisen, dass wie bei der Aetherification, zwischen dem Augenblicke, wo das System durch Mischung physikalisch homogen geworden ist, und demjenigen, wo es sein chemisches Gleichgewicht erreicht hat, eine messbare Zeit verläuft. Allein aus den bisherigen Versuchen, welche nach Tausenden zählen, ergiebt sich nichts anderes, als dass dieser Zeitraum ausserordentlich kurz und jedenfalls innerhalb der Zeit liegt, welche zur Ausführung des calorimetrischen Versuches beansprucht wird. Wahrscheinlich hängt, wie der Vf. schon früher entwickelt hat, der rasche Verlauf der Salzreactionen mit ihrer elektrischen Leitungsfähigkeit zusammen. (C. r. **91**. 587—91. [11.*] Oct.)

Berthelot, *Untersuchungen über das Wasserstoffsuperoxyd und analoge Körper.* Ausführliche Mittheilung über eine Reihe von Arbeiten, über deren Resultat bereits früher berichtet wurde. Ueber die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes bei Gegenwart von Alkalien und über die Derivate des Bariumsuperoxydes. Ueber die Stabilität des Wasserstoffsuperoxydes. Einwirkung des Wasserstoffsuperoxydes auf Silberoxyd und metallisches Silber. Ueber das Silbertrioxyd. Ueber die Zersetzung des übermangansauren Kali durch Wasserstoffsuperoxyd. Neue Untersuchungen über die Bildung der Ueberschwefelsäure

durch Elektrolyse. Ueber die Bildungswärme der Ueberschwefelsäure. (Ann. Chim. Phys. [5.] **21.** 146—98. Oct.)

W. Louguinine, Ueber die *Verbrennungswärme einiger isomeren Alkohole der fetten Reihe und des Oenanthols.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **21.** 139—44. Sept.; C.-Bl. 1880. 479.)

4. Organische Chemie.

C. Pribytek, *Notiz zur Oxydation des Glycerins mittels Salpetersäure.* HEINZ (C.-Bl. 1870. 316) erhielt bei der Oxydation des Glycerins unter anderem Traubensäure, und nimmt zur Erklärung dieses Resultates an, im Glycerin sei wahrscheinlich ein vieratomiger Alkohol, $CH_2OH.CH(OH).CH(OH).CH_2OH$, in geringen Mengen enthalten. Vf. wiederholte den Versuch und beobachtete dabei stets auch das Auftreten ziemlicher Mengen Blausäure. Fasst man in's Auge, dass bei der Oxydation — wie schon H. beobachtete — auch Glyoxylsäure entsteht, so erscheint die Annahme begründet, dass das Glycerin in einem bestimmten Stadium der Oxydation zerfalle, zum Theil Glyoxal, zum Theil Blausäure liefernd, und dass sich alsdann eine Synthese von $\begin{matrix} COH \\ | \\ COH \end{matrix}$ und 2HCN zu Weinsäure vollziehe (SCHÖYEN, C.-Bl. 1865. 232). Oder aber, es kann anfänglich eine Oxydation des Glycerins zu der Aldehydoxysäure, CHO.CH(HO).CO(HO), stattfinden, die unter Einwirkung der Blausäure in Weinsäure übergeht. Die Annahme der Anwesenheit einer fertigen Verbindung mit 4 C-Atomen im Glycerin erscheint damit überflüssig. (Wird fortgesetzt.) (Z. rusk. chim. obsc. **12.** 214. Juni 1880.)

C. Pribytek, *Oxydation des Erythrits. Eine neue Synthese optisch inactiver Weinsäure.* Aus der Thatsache, dass Mannit bei der Oxydation Zuckersäure, Dulcit hingegen Weinsäure liefert, lässt sich schliessen, dass in mehratomigen Alkoholen mit primären u. secundären Radicalen die primären Radicale zuerst und leichter sich oxydiren lassen als die secundären. Aus Erythrit sollte unter dieser Voraussetzung bei der Oxydation eine der isomeren Weinsäuren entstehen und aus Glycerin Tartronsäure. Vf. erhielt aus Erythrit mittels $KMnO_4$, dann mittels $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ oder CrO_3 als Oxydationsproducte CO_2, Bernsteinsäure und Oxalsäure, bei Anwendung von HNO_3 (1 Erythrit : $2^1/_2 H_2O$: $2^1/_2$ HNO_3 vom spec. Gew. 1,37 bei 25—50°), jedoch optisch inactive Mesoweinsäure, nebst etwas Blausäure und Oxalsäure. Die Ausbeute an Weinsäure betrug gegen 10 p. c. der theoretischen. (Z. rusk. chim. obsc. **12.** 208—213. Juni 1880. St. Petersburg, BUTLEROW's Laboratorium.)

N. Ljubavin, *Neue Synthese der Buttersäure.* Vf. erhielt Buttersäure durch Erhitzen von Aethylacetat mit wasserfreiem Kalk in zugeschmolzenen Röhren auf 250—280°. (Z. rusk. chim. obsc. **12.** 81. März, [14. Febr.] 1880.)

Eug. Demarçay, Ueber *Tetrin- und Oxytetrinsäure und deren Homologen.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **20,** 433—503. Aug.; C.-Bl. 1880. 83. 469. 565.)

Edmund Scheibe, *Beiträge zur Kenntniss und Darstellung der borcitronensauren Salze.* Forts. von **79.** 547. Der Vf. hat folgende Salze dargestellt und analysirt: Triborcitronensaures Magnesium, $(C_6H_5O_7)_2Mg_3 + (B_3H_3O_6)_2$; diborcitronensaures Magnesium, $(C_6H_6O_7)_2Mg_2 + (B_2H_2O_4)_2$; monoborcitronensaures Magnesium, $(C_6H_7O_7)_2Mg + (BHO_2)_2$; triborcitronensaures Lithium, $C_6H_5Li_3O_7 + B_3H_3O_6$; diborcitronensaures Lithium, $C_6H_4Li_2(BO)_2O_7 + 2H_2O$; monoborcitronensaures Lithium, $C_6H_6Li(BO)O_7 + H_2O$; triborcitronensaures Natron, $C_6H_5Na_3O_7 + B_3H_3O_6$; diborcitronensaures Natron; monoborcitronensaures Natron; triborcitronensaures Ammonium, $C_6H_5(NH_4)_3O_7 + B_3H_3O_6$; diborcitronensaures Ammonium, monoborcitronensaures Ammonium; triborcitronensaures Kalium, $C_6H_5K_3O_7 + B_3H_3O_6$; diborcitronensaures Kalium; monoborcitronensaures Kalium. (Pharmac. Ztschr. für Russl. **19.** 514—520.)

A. Villiers, Ueber die *Aetherification der Mineralsäuren.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **21.** 72—139. Sept.; C.-Bl. 1880. 485. 486. 597.)

M. Conrad und **C. A. Bischoff,** *Synthesen mittels Malonsäureester.* I. Abh. 1. CONRAD. Darstellung des Malonsäureesters. 2. Derselbe, allgemeine Uebersicht über die Darstellung der mono- und dialkylsubstituirten Malonsäuren. 3. Derselbe, Aethylmalonsäure. 4. Ders., Diäthylmalonsäure und Diäthylessigsäure. 5. CONRAD und BISCHOFF, Isopropyl- u. Aethylmethylmalonsäure, Isopropyl- und Aethylmethylessigsäure. 6. Dieselben, Dioctylmalons. und Dioctylessigsäure. 7. Dieselben, Allyl- und Diallylmalonsäure; Allyl- und Diallylessigsäure. 8. CONRAD, Benzylmalonsäure und Hydrozimmtsäure. 9. CONRAD und BISCHOFF, Benzylmethylmalonsäure, Benzylmethyacetessigester, Benzylmethylessigsäure; Constitution der bisher bekannten Säuren von der Zusammensetzung $C_6H_5C_nH_{2n-2}COOH$. (Lieb. Ann. **204.** 121—203. 28. Aug. [4.] Juni. Aschaffenburg; Chem. Inst. d. k. Forstlehranstalt; C.-Bl. **79.** 458.)

C. Loring Jackson und **Alfred W. Field,** Ueber *p-Chlorbenzylverbindungen.* Parachlorbenzylchlorid, C_6H_4Cl,CH_2Cl; Parachlorbenzylalkohol, C_6H_4Cl,CH_2OH; Parachlorben-

zylcyanid, Parachlor-α-Tolylsäure, C_6H_4Cl,CH_2COOH und deren Salze; Parachlorbenzylsulfocyanat, C_6H_4Cl,CH_2SCN; Parachlorbenzylamin und deren Salze. (Amer. Chem. Journ. **2**. 85—96. Juni.)

Girard, Ueber das *Propylacetal und Isobutylacetal*. Diese beiden Acetale, welche bis jetzt noch nicht bekannt sind, wurden nach der von Engel und Girard benutzten Methode zur Darstellung des Acetals gewonnen.

1. *Propylacetal*. Man leitet mehrere Stunden lang einen Strom von nicht selbst entzündlichem Phosphorwasserstoffgase durch ein Gemenge von Aldehyd und Propylalkohol (1 : 2 Vol.). Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser und Austrocknen über Chlorcalcium lässt sich das Propylacetal durch fractionirte Destillation isoliren. Es ist eine farblose, durchdringend riechende, bei 146—48° siedende Flüssigkeit, löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser; spec. Gew. = 0,825 bei 22,5°; es reducirt das ammoniakalische Silbernitrat nicht, wird weder durch siedende Kalilauge, noch durch Kalium angegriffen; von conc. Salzsäure gelöst, von conc. Schwefelsäure verkohlt und spaltet sich, wenn es mit krystallisirbarer Essigsäure auf 150—180° in geschlossenem Rohre erhitzt wird, in Aldehyd und Propylacetat. Die Analyse ergab 65,61 C und 12,4 H (ber. 65,75 C und 12,32 H). Ein Gemenge von Aldehyd und Propylalkohol einige Zeit lang sich selbst überlassen, giebt etwas Propylacetal, die Einwirkung von Phosphorwasserstoff aber beschleunigt die Reaction und erhöht die Ausbeute.

2. *Isobutylacetal*. Es wurde auf dieselbe Weise dargestellt und durch fractionirte Destillation gereinigt. Farblose, bei 168—170° siedende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, spec. Gew. = 0,816 bei 22°, wird durch Schwefelsäure verkohlt, durch Salzsäure ohne Färbung gelöst und durch siedende Kalilauge nicht verändert; es reducirt das ammoniakalische Silbernitrat nicht. Durch krystallisirbare Essigsäure wird es bei 100° in Aldehyd und Isobutylacetat gespalten. Da das Dimethylacetal bei 64°, das Acetal bei 104° und das Propylacetal bei 146—48° siedet, so findet eine constante Differenz von 40° zwischen den Siedepunkten der Reihe statt, entsprechend der Regel von H. Kopp: d. h. eine Erhöhung von 2 × 20° für 2 CH_2. Das noch unbekannte normale Butylacetal muss hiernach bei 186—88° sieden. Vergleicht man die Siedepunkte der entsprechenden Verbindungen des normalen Butylalkohols und des Isobutylalkohols, so ergiebt sich eine Differenz von etwa 8°.

	Normal	Iso-		Normal	Iso-
Butylalkohol	116,9	108,4	Jodid	129,6	121
Chlorid	77,6	69	Buttersäure	163	154
Bromid	100,4	92	Essigs.-Butyläth.	114	105-107.

Die Einführung des Radicals „Isobutyl" an Stelle des normalen Butyls erniedrigt also den Siedep. um 8—9°. Die Vertretung von 2 Butyl durch Isobutyl muss demnach den Siedepunkt um 16—18° erniedrigen, wonach der Siedep. des Isobutylacetals 186°—16° = 170° sein müsste, was in der That der Fall ist. (C. r. **91**. 629—31. Oct.)

M. Goldstein, *Zur Frage der Oxydation der Ketone*. Bei der nahen Beziehung der Ketone zu Aldehyden ist man einigermaassen berechtigt, auch den Verlauf der Oxydation beider Körperklassen analog zu deuten. Fasst man den Oxydationsprocess bei Aldehyden auf als entsprechend der Gleichung:

$$\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!>C=O+O=\begin{matrix}R\\HO\end{matrix}\!>C=O$$

so wäre demgemäss als analoger Process bei Ketonen Folgendes zu erwarten:

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>C=O+O=\begin{matrix}R\\RO\end{matrix}\!>C=O,$$

d. h. als primäres Product der Oxydation sollte ein zusammengesetzter Aether hervorgehen, was bisher freilich nicht beobachtet wurde. Die Verhältnisse, unter denen jedoch die Oxydation der Ketone experimentell durchgeführt zu werden pflegt, schliesst nicht aus, dass der als primäres Product erhaltene Aether successive noch einige andere Reactionen durchmacht, so namentlich nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}R\\RO\end{matrix}\!>C=O+H_2O=R{-}COOH+ROH$$

eine Säure und einen Alkohol liefert, von denen der letztere bei fortgesetzter Oxydation zunächst einen Aldehyd und endlich eine zweite Säure giebt. Als Endproducte der Oxydation der Ketone müsste man also zwei Säuren erhalten, was bekanntlich mit der Erfahrung übereinstimmt. Denkt man sich ferner einen Keton mit secundärem Radical der Oxydation unterworfen, so müsste derselbe nach der Gleichung

$$R_2HC \overset{R}{>} C{=}O + O = R_2HC.\overset{R}{\underset{O}{>}} C{=}O$$

zunächst einen zusammengesetzten Aether mit secund. Alkoholradical liefern, sodann aber

$$R_2HC.\overset{R}{\underset{O}{>}} C = O + H_2O = R{-}COOH + R_2.CH.OH,$$

eine Säure und einen secundären Alkohol, welcher Letztere wieder bei fortgesetzter Oxydation einen Keton, resp. dessen Oxydationsproducte, wie wir sie oben gesehen haben, liefern müsste. Auch das entspräche unserer Erfahrung.

Einen directen Beweis für diese Auffassung der Oxydation der Ketone versuchte Vf. in folgender Weise zu gewinnen. Wenn die Ketone wirklich bei der Oxydation zunächst zusammengesetzte Aether geben, so steht zu erwarten, dass man auch umgekehrt von diesen wird durch Reduction zu Ketonen gelangen können, was event. eine bequeme Methode zur Darstellung mancher Ketone wäre. Vf. versuchte die Durchführung letzterer Reaction mit Aethylacetat und Phenylbenzoat. Das Resultat war bezüglich des Aethylacetates vorläufig ein negatives, bei der Reduction des Phenylbenzoates mit HCl und Zink glaubt hingegen Vf. thatsächlich das Diphenylketon (Schmelzp. 47—48°) erhalten zu haben. (Vorläufige Mitth.) (Z. rusk. chim. obzč. **12**. 204—208. Juni. [3. April.] 1880.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

R. Sachsse, Ueber das *Chlorophyll.* — Neben den grünen und gelben Farbstoffen tritt, wie Vf. in seiner letzten Arbeit (Phytochemische Untersuchungen) gezeigt hat, in dem Blattgrün noch eine merkwürdige Substanz auf, die bezüglich ihres Kohlenstoffgehaltes fast mit der Stärke übereinstimmt, sich von dieser aber durch einen bedeutend höheren Wasserstoffgehalt unterscheidet. Da dieser Stoff sich durch Einwirkung von Säuren theilweise in Zucker überführen lässt, so bezeichnete Vf. ihn kurzweg als glycosidähnliche Substanz. Bei Abschluss seiner damaligen Untersuchungen musste Vf. es dahin gestellt sein lassen, ob diese Substanz mit dem Chlorophyll in näherer Verbindung stehe oder blos zufällig neben den Farbstoffen auftrete. Die Fortsetzung seiner Untersuchung hat Thatsachen ergeben, welche die wesentliche Zugehörigkeit der glycosidähnlichen Substanz zu dem Chlorophyll schon mit grösserer Sicherheit schliessen lassen. Einige andere Beobachtungen, die dabei gemacht wurden, scheinen in engem Zusammenhang mit den interessanten, auf anderen Wegen gewonnenen Ergebnissen zu stehen, die neuerdings Pringsheim veröffentlicht hat. Auch bei diesen Chlorophylluntersuchungen ging Vf. aus von der Natriumreaction. Vf. fügt dem früher darüber Mitgetheilten nur noch hinzu, dass bei Behandlung grosser Mengen der Benzinlösung des Chlorophylls mit Natrium öfter der Fall eintritt, dass sich zwar ein grüner Niederschlag bildet, ohne dass indess auch bei sehr langem Stehen die darüber befindliche Flüssigkeit rein gelb wird. In diesem Fall kann man den grünen Farbstoff, der in der Benzinlösung bleibt, dieser mit Leichtigkeit durch Schütteln mit etwas Wasser (nach Entfernung des Natriums) entziehen. Das Wasser nimmt den grünen Farbstoff vollständig auf, und die darüber stehende Benzinlösung nimmt dann die gewünschte rein goldgelbe Färbung an. Der durch Natrium aus der Benzinlösung gefällte Niederschlag wird abfiltrirt, mehrmals mit Benzin ausgekocht, wobei sich nur noch beigemischter gelber Farbstoff löst, und endlich getrocknet. Die trockene Masse wird dann mit absolutem Alkohol ausgekocht. In diesem löst sich ein Theil zu einer prachtvoll fluorescirenden, intensiv grün gefärbten Lösung, während ein anderer Theil als nach dem Trocknen zerreibbares, dunkelgrünes Pulver zurückbleibt. Die Mittheilung über diesen Rückstand, dessen Untersuchung ebenfalls bis zu einem gewissen Grade abgeschlossen ist, einer späteren Gelegenheit vorbehaltend, hält Vf. sich zunächst nur an den in absolutem Alkohol löslichen Theil des Natriumniederschlags. Die Lösung desselben giebt zunächst beim Einengen eine Ausscheidung einer pulvrigen Substanz, offenbar identisch mit dem eben erwähnten Rückstand, der in Alkohol zwar schwer löslich, aber nicht ganz unlöslich ist. Dieselbe wird entfernt, und dann das Eindampfen bis zur Trockne fortgesetzt. Der dunkelgrüne schmierige Rückstand wird wieder in sehr wenig absolutem Alkohol kalt gelöst, wobei abermals etwas ungelöst bleibt. Die alkoholische Lösung wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand mehrmals mit Benzin ausgekocht. Nach diesen Operationen hat man eine halb schmierige, seifenartige Masse, dunkelgrün, fast schwarz. Sie löst sich leicht in absolutem Alkohol zu einer feuriggrünen, prachtvoll fluorescirenden Flüssigkeit. Auch in Wasser ist die Substanz leicht löslich, die wässrige Lösung ist ebenfalls feurig grün, zeigt aber eine weniger intensive Fluorescens als die alkoholische Lösung. In diesen mehr äusseren Merkmalen, sowie in den feineren optischen Eigenschaften (Absorptionsspectrum) gleicht dieses Präparat vollständig dem von mir früher erhaltenen und beschriebenen Natriumniederschlag. Das Verhalten der Substanz gegen Lösungsmittel, sowie ihr ganzes Aussehen bietet keine Verdachtsgründe, dieselbe für nicht homogen zu

halten. Die Verbrennung der nicht pulverisirbaren Substanz erfolgte im geschlossenen Rohr mit chromsaurem Blei, dem etwas chromsaures Kali zugemengt war. Der Stickstoff wurde nach dem Verfahren von Dumas volumetrisch bestimmt. Die Analyse ergab: 60,96 C. 9,21 H, 1,99 und 10,50 Asche.

Um nun diese Substanz auf ihre homogene Beschaffenheit zu prüfen, wurde folgendermassen verfahren. Die ganze Masse wurde abermals in wenig absolutem Alkohol kalt gelöst, wobei nur ein sehr geringer, nach dem Trocknen zerreiblicher Rückstand blieb. Die klar filtrirte alkoholische Lösung wurde dann mit ihrem dreifachen Volumen Benzin versetzt. Hierdurch entstand ein sehr bedeutender schmieriger Niederschlag, von dem die noch intensiv grün gefärbte Lösung einfach abgegossen werden konnte. Letztere wurde sodann eingedampft. Der Verdampfungsrückstand sieht dem früher analysirten Präparat durchaus ähnlich und gleicht ihm auch in den Lösungsverhältnissen. Die Analysen dieses Präparates ergaben nun folgende Zahlen: 61,56 und 61,88 C, 9,31 und 9,39 H, 1,99 N u. 11,00 Asche.

Die Asche war vorzugsweise natriumhaltig, ausserdem liess sich in ihr noch Phosphorsäure und Magnesium, aber kein Eisen nachweisen. Der Vergleich der vorstehenden Zahlen mit den obigen lehrt, dass die Zusammensetzung der Substanz durch die fractionirte Fällung, bei welcher nahezu die Hälfte derselben verloren gegeben wurde, nicht wesentlich verändert worden ist. Es ist somit wohl nicht zu weit gegangen, wenn Vf. behauptet, dass auch die analytischen Resultate, ebensowenig wie die äusseren Eigenschaften der Substanz, Anlass geben, sie für ungleichartig zu halten. Versetzt man die wässrige Lösung der Substanz, und zwar einerlei, welches der beiden vorstehend analysirten Präparate man benutzt, mit etwas Salzsäure bis zur schwachsauren Reaction, so wird die Flüssigkeit sofort trübe gelbgrün, einige Minuten später ballt sich ein Niederschlag zusammen. Es scheint nun bemerkenswerth, dass eine ganz ähnliche Zersetzung, wie die wässrige Lösung durch Salzsäure oder andere starke Säuren erfährt, auch durch Einleiten von vollständig reiner Kohlensäure bewirkt wird. Auch in diesem Fall wird die anfangs smaragdgrüne Lösung trübe gelbgrün, ganz wie auf Zusatz von Salzsäure, aber es tritt allerdings auch bei fortgesetztem Einleiten von Kohlensäure keine Zusammenballung eines Niederschlages ein, so dass man, um diese zu bewirken, noch etwas Salzsäure hinzufügen muss. Zur Isolirung der bei dieser Zersetzung des grünen Farbstoffes entstehenden Produkte wird nun in folgender Weise weiter verfahren: Der durch Säuren entstandene Niederschlag wird filtrirt, das farblose salzsaure Filtrat wird mit Barytwasser übersättigt, Kohlensäure eingeleitet, vom kohlensauren Baryt abfiltrirt, das Filtrat eingedampft und mit 90 p. c. Alkohol erschöpft. Dampft man diese alkoholische Lösung ein, so bleibt ein Rückstand, der neben etwas Chlorbarium die glycosidähnliche Substanz mit allen ihren früher vom Vf. angegebenen Eigenschaften in reichlichen Mengen enthält. Nach kurzem Erwärmen mit etwas Salzsäure erhält man die charakteristische Zuckerreaction mit Fehling'scher Lösung.

Erwägt man, dass diese kaum in 90 p. c. Alkohol lösliche, in absolutem Alkohol und Benzin aber unlösliche Substanz vor der Zersetzung des grünen Farbstoffes in absolutem Alkohol und Benzin gelöst gewesen ist, dass ferner der grüne Stoff, aus dem sie abgeschieden worden ist, alle Merkmale einer durchaus gleichmässigen Beschaffenheit besitzt, so muss man mit grosser Wahrscheinlichkeit folgern, dass die glycosidähnliche Substanz nicht als Gemengtheil in dem Chlorophyllapparat gewesen sein kann, sondern dass sie zusammen mit den übrigen Stoffen, von denen gleich die Rede sein wird, an der Zusammensetzung des Moleküls dieses Farbstoffs betheiligt und erst bei dessen Zersetzung durch Säuren (auch durch Kohlensäure) frei gemacht worden ist. Auch die übrigen Zersetzungsprodukte des grünen Farbstoffs scheinen beachtenswerth zu sein. Der oben erwähnte Niederschlag wird auf dem Wasserbade getrocknet, wobei er zum Schmelzen kommt, und dann mit Benzin ausgezogen. Hierbei löst er sich in der Siedehitze bis auf einen verhältnissmässig unbedeutenden grünschwarzen Rückstand auf. Letzterer gehört zu der Gruppe der Phyllocyanine. Vf. versteht darunter alle diejenigen Zersetzungsproducte des Chlorophylls durch Säuren, welche den optischen Charakter des unzersetzten Chlorophylls bewahrt haben, d. h. ein auch im weniger brechbaren Theil des Spectrums hervortretendes Bandenspectrum besitzen. Diese Reste des Chlorophylls haben je nach Umständen eine ziemlich wechselnde Zusammensetzung, indess gehe ich an diesem Ort nicht weiter auf diese Verhältnisse ein.

Dampft man die Benzinlösung ein, die von dem Phyllocyanin abläuft, so erhält man einen schmierigen gelbraunen Rückstand. Behandelt man diesen abermals mit wenig Benzin, so löst er sich auf, setzt man aber zu dieser Lösung mehr Benzin, so scheidet sich wieder einen Theil der gelbraunen Substanz ab. Dampft man die übrigbleibende Lösung ein, und wiederholt man mit dem Rückstand die Lösung in wenig Benzin und Fällung mit einer grösseren Menge desselben, so erhält man noch mehr von dem gelbbraunen Körper. Auf diese Weise gelingt es endlich, die ursprünglich schmierige gelbbraune Masse in eine in Benzin unlösliche Substanz und eine in diesem lösliche zu zerlegen. Letztere bleibt nach dem Verdampfen des Benzins als eine ölige Substanz zurück, in der sich mit der Zeit feste Ausscheidungen bilden. Aber auch die nunmehr in Benzin

unlösliche Substanz ist noch nicht homogen. Eine Stickstoffbestimmung (volumetrisch) ergab zunächst einen Stickstoffgehalt von nur 0,8 p. c. Derselbe ist jedenfalls auf eine Verunreinigung durch Phyllocyanin zurückzuführen, wofür auch die optischen Eigenschaften sprechen, da in der Lösung der Substanz die Bänder des weniger brechbaren Theils sehr schwach aber doch deutlich erhalten sind. Behandelt man die Substanz mit Aether, so geht der grösste Theil in Lösung, ein kleiner Theil bleibt dagegen als in Aether unlöslicher Rückstand. Derselbe lässt sich nach dem Trocknen pulvern und gleicht dann in allen seinen Verhältnissen dem früher vom Vf. dargestellten und beschriebenen gelben Farbstoff $C_{36}H_{90}O_{12}$, leider auch darin, dass er ebenfalls nur in sehr geringen Mengen auftritt. Der in Aether gelöste Theil stellt nach dem Verdampfen des Aethers eine in der Wärme weiche, in der Kälte nach längerem Stehen spröde werdende, gelbbraune Masse dar. Die Analyse konnte noch nicht ausgeführt werden. Nach ihrem optischen und sonstigen Verhalten muss man aber die Substanz ebenfalls für einen zu der Reihe der gelben Farbstoffe des Vf's. gehörigen Körper ansehen, der noch verunreinigt ist durch etwas Phyllocyanin. Die Ansicht, die Vf. früher ausgesprochen, dass die gelben Farb-Stoffe, die man im Chlorophyll findet, aus diesem durch Spaltung hervorgehen, findet also durch den Nachweis zweier oder mindestens eines gelben Farbstoffes unter diesen Zersetzungsprodukten ihre Unterstützung.

Fasst man das Gesagte noch einmal kurz zusammen, so lautet dasselbe folgendermassen: Unter den Zersetzungsprodukten des Chlorophylls durch Säuren (auch durch Kohlensäure) findet sich ein Phyllocyanin, das gewissermassen den stabilen Kern in dem so leicht veränderlichen Chlorophyllmolekül repräsentirt, eine durch Säuren leicht theilweise in Zucker überführbare Substanz (glycosidähnliche Substanz), eine fettige, ölige Substanz und gelbe Farbstoffe. Voraussetzung hierbei ist, dass der in Alkohol lösliche Theil des Natriumniederschlags ein chemisches Individuum, kein Gemenge ist. Indess hat Vf. diese Voraussetzung, wesentlich durch die mitgetheilten analytischen Operationen unterstützt. Er vergleicht nun diese Resultate mit den auf anderem Wegen gewonnenen Resultaten Pringsheim's. Derselbe findet, dass aus den Chlorophyllkörnern nach Behandlung mit verdünnter Salzsäure unregelmässige, tief röthlichbraune Ausscheidungen von ölartiger Consistenz austreten, aus denen nach kürzerer oder längerer Zeit Nadeln hervorschiessen, für welche letztere allein Pringsheim den Namen *Hypochlorin* reservirt. Dieses Hypochlorin entsteht indess nicht etwa durch chemische Umwandlung der ölartigen Ausscheidung, sondern muss in dieser vorhanden sein und krystallisirt einfach aus. Beweis hierfür ist, dass man auf anderem Wege das Oel abscheiden kann, odne dass dieses auch durch nachträgliche Einwirkung von Salzsäure in krystallinisches Hypochlorin überginge. Behandelt man nämlich die Chlorophyllkörper nur mit warmem Wasser, so treten ebenfalls durch mitgerissenen Farbstoff gefärbte Oeltropfen aus, welche indess in ihrer Masse ausnehmend gegen die Massen von ölartiger Substanz zurücktreten, welche durch Salzsäure aus denselben Chlorophyllkörpern abgeschieden werden können. Diese Oeltropfen lassen weiter keine Ausscheidung von krystallinischem Hypochlorin wahrnehmen, wahrscheinlich weil dieses, wie Pringsheim annimmt, sich beim Erwärmen mit Wasser verflüchtigt hat. Oel und Hypochlorin sind also zwei verschiedene Körper, die beide gemeinsam, roth gefärbt durch einen vom Chlorophyllfarbstoff abstammenden Farbstoff, nach Behandlung mit Salzsäure aus dem Chlorophyllkorn austreten.

Abgesehen von dem Hypochlorin, welches Vf. überhaupt, wenn Pringsheim's Ansichten über diesen Körper richtig sind, nicht mehr finden konnte, nachdem er die Pflanzengewebe behufs Extraction mit Alkohol und Benzin erst mit Wasser ausgekocht hatte, abgesehen von der glycosidähnlichen Substanz, die andererseits Pringsheim nicht beobachtet hat, scheinen die Resultate des Vf.'s mit denen Pringsheim's eine gewisse Aehnlichkeit zu besitzen. Wie dieser Forscher durch Einwirkung von Salzsäure ein Oel und einen rothen Farbstoff aus den Chlorophyllkorn hat hervorgehen sehen, so hat auch Vf. gleiche oder ganz ähnliche Substanzen aus einem Chlorophyllpräparat abspalten können. Hiermit hört freilich zunächst die Aehnlichkeit auf, denn Pringsheim hält ja das Hervortreten der von von ihm beobachteten Stoffe aus dem Chlorophyllkorn nicht für die Folge eines chemischen Processes, dem der Farbstoff unterliegt, sondern es sind bereits im Chlorophyllkorn praeexistirende Stoffe, welche aus diesem austreten, sobald eine molekulare Structur durch Einwirkung von Salzsäure oder Wärme zerstört wird. Namentlich der letztere Umstand ist für diese Auffassung entscheidend. Denn da vor der Hand noch nicht der geringste Anlass vorliegt, an eine Zersetzung des Chlorophylls durch warmes Wasser zu glauben, so lassen sich auch die Veränderungen, die auf diesem Wege an dem Chlorophyllkorn wahrgenommen werden, nicht auf chemische Veränderungen des Farbstoffs zurückführen. Die Fälle, wo man chemische Veränderungen des Chlorophylls durch Einfluss heissen Wassers, in letzter Instanz also durch den Inhalt der getödteten Zelle, kennt, sind so vereinzelt, dass sie gegenüber der Allgemeinheit, in der sich die Veränderungen des Chlorophyllkorns durch feuchte Wärme beobachten lassen, gar nicht in Betracht kommen.

Auch aus der Thatsache, dass die Oeltropfen, welche aus dem erhitzten Chlorophyll-

korn austreten, in ihrer Masse ausnehmend gegen die zurücktreten, die aus dem mit Säure behandelten Korn abgeschieden werden, darf kein Schluss auf die principielle Verschiedenheit der Wärme- und Säurereaction gezogen werden. Die Verflüchtigung des Hypochlorins durch Wärme ist einfach die Veranlassung, dass das Volumen der einen Ausscheidung geringer ist als das der anderen. Trotz dieser Einwände, die man hiernach der Deutung der obigen Beobachtungen machen könnte, hält Vf. doch daran fest: Die von ihm aus Chlorophyllpäparat erhaltenen Abscheidungen eines zuckererzeugenden Körpers, eines Fettes und eines gelbrothen Farbstoffs sind Folgen einer chemischen Zersetzung, welche der ursprüngliche Farbstoff erleidet, diese Stoffe sind nicht als dem Farbstoff beigemengte Verunreinigungen anzusehen. Die Beständigkeit, mit der diese Stoffe gemeinsam auftreten, die Unmöglichkeit, sie anders als durch chemische Eingriffe von dem Farbstoffrest abzuscheiden, lassen vor der Hand eine andere Deutung unmöglich erscheinen.

Vf. betrachtet diese Thatsachen als Stützen der chemischen Theorie des Chlorophylls, d. h. der Annahme, dass das Chlorophyllmolekül, während die Assimilation vollzogen wird, eine chemische Veränderung erleidet, und dass diese chemische Veränderung ein wesentlicher Theil des Assimilationsprocesses ist. Die physikalische Theorie, wie man sich ebenfalls kurz ausdrücken kann, sieht hiervon ab; nach der neuesten Theorie, die man mit diesem Namen bezeichnen kann, der von Pringsheim, wirkt das Chlorophyll einfach dadurch, dass es durch Schwächung des Lichtes die Athmungsintensität soweit unter die Assimilationsgrösse herabdrückt, dass Production von organischer Substanz durch Assimilation, Consumption durch Athmung überwiegt. Die Schlussbemerkung der letzten Abhandlung Pringsheim's über das Hypochlorin: „Ueber die vermuthlichen genetischen Beziehungen des Chlorophylls zum Hypochlorin sind meine Untersuchungen noch nicht abgeschlossen", lässt übrigens vermuthen, dass auch Pringsheim bei der Bedeutung, die er dem Hypochlorin zuerkennt, der chemischen Theorie im obigen Sinne nicht mehr gar fern steht. Sind wirklich genetische Beziehungen zwischen Chlorophyll und Hypochlorin vorhanden, so hätte man diesen Stoff — nach Pringsheim gehört derselbe wahrscheinlich zu den sog. ätherischen Oelen — unter den Zersetzungsproducten der Phyllocyanine zu suchen. Ueber diesen Gegenstand wird Vf. später Mittheilung zu machen haben (Sitzungsber. der naturforschenden Gesellschaft. Leipzig 1880. [8.*] Juni.).

T. Cuthbert Day, *Versuche über Keimung von Gerste.* (Journ. Chem. Soc. **37**. 645 bis 658. Sept.)

Aug. Morgen, Ueber die *Zersetzbarkeit gewisser stickstoffhaltiger organischer Düngemittel.* Die Zersetzbarkeit des Hornmehles und Ledermehles durch die Fäulniss ist eine verschiedene. Das Hornmehl wird beim Fäulnissprocesse leichter zersetzt als das Ledermehl, denn es liefert in kürzerer Zeit grössere Mengen löslichen Stickstoffes. Von dem gelösten Stickstoffe ist beim Hornmehle eine grössere Menge in Form von Ammoniakverbindungen vorhanden, als beim Ledermehle. Die verschiedensten Modificationen der Versuchsbedingungen, als Aenderung in der Concentration, mehr oder weniger lange Dauer der Fäulniss, Zusatz von Fäulniss befördernden Substanzen haben die Resultate nicht zu beeinflussen vermocht. Als Endresultat ergiebt sich die Bestätigung der in der Praxis bereits gemachten Erfahrung, dass das Ledermehl infolge seiner grösseren Widerstandsfähigkeit gegen die Fäulniss und der dadurch bedingten langsameren und unvollständigeren Zersetzbarkeit als Düngemittel weniger geeignet und geringwerthiger ist als das Hornmehl. (Landw. Vers.-St. **26**. 51—72. Anf. Oct. Halle.)

Chevron, *Australischer Guano.* Auf Veranlassung des belgischen Generalconsuls in Melbourne hat Vf. Guano von den australischen Inseln Malden, Lacepede und Huon untersucht. Die Proben enthielten:

	Malden	Lacepede	Huon
Wasser	4,76	6,78	9,74
Organische Stoffe	7,24	10,54	19,90
Darin Stickstoff	0,30	0,65	1,16
Kieselsäure	0,04	1,88	0,08
Eisenoxyd	0,13	1,61	0,24
Kalk	44,96	41,03	37,60
Magnesia	2,10	0,55	0,09
Kali	0,23	0,21	0,28
Natron	0,26	0,20	0,18
Phosphorsäure	32,04	35,22	28,59
Schwefelsäure	1,09	0,50	0,44
Kohlensäure	7,33	1,05	3,01
Chlor	0,26	0,42	0,11
Fluor	Spur	Spur	Spur

Australischer Guano enthält demnach nur wenig Kali und Stickstoff, letzteren namentlich sehr wenig als Ammoniak und Nitrat. (Revue univ. **7.** 437; Pol. J. **237.** 413.)

Otto Pitsch, *Untersuchungen über die dem Boden durch Alkalien entziehbaren Humusstoffe*, zugleich eine Beleuchtung der Theorie von Grandeau bezüglich der Rolle, welche die organischen Substanzen des Bodens bei der Ernährung der Pflanzen spielen. (Landw. Vers.-St. **26.** 1—50. Anf. October.)

E. Möller-Holst, Die *cultivirten Spörgelarten*. (Landw. Vers.-Stat. **26.** 73—75. Anfang October.)

Arthur Michael und **Charles Gundelach**, Vorläufige Notiz über die *Synthese des Methylconiin* und über die Constitution des Coniins. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf normalen Butylaldehyd erhielt H. Schiff eine mit dem Coniin isomere Base, welche er Paraconiin nannte. Die Verff. haben dieselbe leichter erhalten, indem sie normales Butylidenchlorid, ($CH_3—CH_2—CH_2—CHCl_2$), mit alkoholischem Ammoniak 6 Stdn. lang auf 180° erhitzten.

Von grösserem Interesse ist aber die Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Methylamin auf normales Butylidenchlorid unter denselben Bedingungen. Die hierbei entstehende Base ist identisch mit natürlichem Methylconiin, wie aus ihren physikalischen Eigenschaften, Zusammensetzung, Verhalten zur Salzsäure und besonders aus der Bildung eines festen Additionsproductes durch Erhitzen mit Aethyljodid und Alkohol hervorgeht, welches anscheinend identisch mit der Ammoniumjodidverbindung ist, welche Planta und Kekulé auf dieselbe Weise aus natürlichem Methylconiin erhalten haben. Diese und andere Versuche, welche die Vff. in der Hoffnung, die Constitution des Coniins aufzuklären, angestellt haben, veranlassen dieselben zur Annahme folgender Formel für das Coniin:

$$\begin{array}{l} CH_3—CH_2—CH_2—C \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| > NH. \\ CH_3—CH_2—CH_2—C \end{array}$$

Da das Methylconiin eine tertiäre Base ist, so ist in ihm der Aminwasserstoff in der obigen Formel durch eine Methylgruppe ersetzt. Wenn eine eingehende Untersuchung zeigt, dass diese Base wirklich identisch mit dem Methylconiin ist, so bildet diese Synthese den ersten Fall der Darstellung eines natürlichen Alkaloids, da das natürliche Product aus einer Mischung von Coniin und Methylconiin besteht. Wahrscheinlich wird man durch Destillation von Methylconiinchlorid in einem Strome von Chlorwasserstoffsäure das Coniin erhalten. (Amer. Chem. Journ. **2.** 171—72. Juni.)

Rudolf Boehm, Ueber das *Verhalten des Glykogens und der Milchsäure im Muskelfleische mit besonderer Berücksichtigung der Todtenstarre*. (Pflüger's Archiv **23.** 44—68. Ende Sept. Dorpat.)

R. Stintzing, *Fortgesetzte Untersuchung über die Kohlensäure der Muskeln*. (Pflüg. Arch. **23.** 151—160.)

A. Danilewsky, Ueber den *Hydratationsvorgang bei der Peptonisation*. (Med. C.-Bl. **18.** 769—72. 16. Oct. [Aug.] Genf.)

Giovanni Bizio, Ueber die *Aufnahme und den physiologischen Zustand des Kupfers im thierischen Organismus*. (Gazz. Chim. Ital. **10.** 149—57.)

C. Wedl, Ueber ein *Verfahren zur Darstellung der Hämoglobinkrystalle*. Der Verf. empfiehlt hierzu, namentlich bei solchen Blutarten, die sonst nur schwierig krystallisiren, Zusatz von Pyrogallussäure in Substanz oder sehr conc. Lösung; nach 24—48 Stunden findet man Hämoglobinkrystalle ausgeschieden. (Virch. Arch. **172.**; Medicin. C.-Bl. **18.** 766. 9. October.)

S. Fubini, Ueber den *Einfluss der wichtigsten Opiumalkaloide* auf die Menge des vom Menschen in 24 Stunden ausgeschiedenen Harnstoffes. (Medic. C.-Bl. **18.** 773 bis 775. 16. Oct. Turin.)

G. Tizzoni und **M. Fileti**, *Wirkung des Lichtes auf die Entstehung des Hämoglobins*. Nachdem die Bedeutung des Lichtes für die Bildung des Chlorophylls durch zahlreiche Experimente sicher nachgewiesen ist, und da der grüne Farbstoff der Pflanzen eine grosse Analogie mit dem Farbstoffe des Blutes besitzt, haben die Vff. den Einfluss des Lichtes auf die Entstehung des Hämoglobins durch Experimente festzustellen gesucht. Die seit einigen Monaten begonnenen Versuche erwiesen sich langwieriger als sie vermuthet hatten, und sie haben daher in einer kurzen vorläufigen Mittheilung das allgemeinste Ergebniss bekannt gemacht, zu dem sie bisher gelangt sind. Nach diesem nahm bei Kaninchen (im Alter von 23 Tagen), welche vollkommen im Dunkeln, aber unter sonst günstigen Umständen gehalten wurden, die Menge des Hömoglobins ab; das Gewicht des Thieres nahm erst zu, und begann dann abzunehmen; wenige Tage, nachdem dies letztere Phänomen eingetreten, erfolgte der Tod, der in 2 Monaten seit dem Beginne des Versuches eintrat. Control-Kaninchen von demselben Alter und von dem gleichen Wurfe, welche im Lichte, aber unter denselben Bedingungen der Ernährung und des Lebens gelassen waren, zeigten stets Zunahme des Hämoglobins und des Gewichtes. Die anatomischen Befunde im Marke

der Knochen, in der Milz und in den Lymphdrüsen, wie die chemische Reaction dieser Gewebe sind von zu speciellem Interesse, um hier angeführt werden zu können. Die Versuche werden von den Vffn. weiter geführt. (Atti della R. Accad. dei Linc. [3.] **4**. 165; Naturf. **13**. 396.)

W. Kochs, *Fortgesetzte Untersuchungen über die Bildungsstätten der Aetherschwefelsäuren im thierischen Organismus.* Nach den Versuchen des Vf's. muss es als höchst wahrscheinlich erscheinen, dass die Thymusdrüse trotz ihrer so energischen Reductionswirkung auf den Blutfarbstoff nicht die Fähigkeit besitzt, Aetherschwefelsäure synthetisch zu bilden. Ausserdem zeigen die Versuche in Verbindung mit den vom Vff. früher mitgetheilten, nach welchen die Synthese der Hippursäure nur mit der Nierensubstanz gelungen war, dass die Oxydations- und Reductionsprocesse im Blute jedenfalls nicht allein bei den Synthesen betheiligt sind. (Pflüg. Arch. **23**. 161—71.)

Horace T. Brown und **John Heron**. Ueber die *hydrolytischen Wirkungen des Pankreas und des Dünndarms.* Nach Musculus und v. Mering wird durch Einwirkung eines wässrigen Pankreasauszugs auf Stärkekleister *Maltose* gebildet. Eine Wiederholung ihrer früheren Versuche (**79**. 582, 724) und Erweiterung derselben nach anderer Richtung hat dahin geführt, die Angaben jener Beobachter in jeder Hinsicht zu bestätigen, wobei sich zugleich eine Reihe Thatsachen feststellen liess, welche für die Physiologie von Wichtigkeit zu sein scheinen, da sie im Stande sind, auf den Process der thierischen Verdauung einiges Licht zu werfen. Die Resultate sind folgende: 1. Die Einwirkung des künstlichen Pankreassaftes auf Stärkekleister oder lösliche Stärke bei 40° ist in den ersten Stufen der Reaction derjenigen von unerhitztem Malzextract bei 60° und darunter gleich; die Zusammensetzung der Stärkeproducte ändert sich in beiden Fällen nicht mehr erheblich, wenn 80,8 p. c. an Maltose gebildet worden sind. — 2. Malzdiastase sowohl wie Pankreasdiastase sind fähig, das niederste Achroodextrin in Maltose zu verwandeln. — 3. Die Pankreasdiastase ist bei lange fortgesetzter Einwirkung bei 40° im Stande, eine, wenn auch langsame, so doch merkliche Verwandlung der Maltose in Dextrose zu veranlassen; eine solche Verwandlung vermag jedoch Malzdiastase selbst unter den günstigsten Umständen nicht hervorzubringen. 4. Weder der künstliche Pankreassaft noch das Gewebe der Drüse selbst enthält irgend ein Ferment, welches fähig wäre den Rohrzucker zu invertiren. — 5. Der Dünndarm besitzt die Fähigkeit, den Rohrzucker zu invertiren, die Maltose zu hydrolysiren und als ein schwach stärkeverwandelndes Ferment zu wirken. — 6. Die Energie, mit welcher diese Verwandlungen hervorgebracht werden, ist bei dem Gewebe des Dünndarms eine bei weitem grössere, als bei seinem wässrigen Auszuge, und ist bei den einzelnen Theilen des Dünndarmes wieder wesentlich verschieden. — 7. Die Verschiedenheit der hydrolytischen Wirkungen verschiedener Partieen des Dünndarms steht mit der relativen Häufigkeit des Vorkommens der Lieberkühn'schen oder Brunner'schen Drüsen in keinem Zusammenhange. Sie scheint vielmehr in der Vertheilung der Peyer'schen Drüsen begründet zu sein. — 8. Bei der Ueberführung der colloïdalen Stärke in die leicht diffusible und assimilirbare Dextrose finden die Vff. die Wirkungen des Pankreas und der Peyer'schen Drüsen wechselseitig von einander abhängend und gegenseitig sich wieder ergänzend. Der Pankreas bewirkt ohne Schwierigkeit eine Verwandlung der Stärke in Maltose, aber er vermag die entstehende Maltose nur äusserst langsam in Dextrose überzuführen. Die Peyer'schen Drüsen, die auf Stärke selbst keine Wirkung ausüben, nehmen nun ihrerseits die Arbeit da auf, wo der Pankreas beinahe aufhört zu wirken, und führen somit die Umwandlung der Stärke in Dextrose zu Ende. (Lieb. Ann. **204**. 228—51. 28. Aug. [10. Juni].)

M. Gruber, Ueber den *Einfluss des Borax auf die Eiweisszersetzung.* Die Versuche sind mit Hunden bei reiner Fleischfütterung angestellt; die erste Versuchsreihe missglückte insofern, als an dem Tage, an dem circa 15 g Borax gegeben wurde, der Hund 100 g Fleisch weniger aufnahm, wie an den vorhergehenden Tagen. Die Harnstoffausscheidung war gleichwohl nicht geringer, man kann also eine geringe Steigerung des Eiweisszerfalls annehmen. In der zweiten Versuchsreihe stieg die Harnstoffausscheidung von 80,67 g auf 85,25 g und betrug an den nächstfolgenden 80,78 und 81,05 g. Der Borax bewirkt also eine geringe Steigerung des Eiweisszerfalls. (Zeitschr. f. Biolog. **198**. Med. C.-Bl. **18**. 750. 2. Oct.)

E. Reichardt, *Mittheilungen zur Gesundheitspflege.* Verschank des Bieres (Wärmegrade desselben; Bierdruckapparate. (Arch. Pharm. [3.] **17**. 186—200. 10. Sept. Jena.)

S. v. Fodor, Ueber die *Schädlichkeit des Kohlenoxydes* und über die *Verunreinigung der Zimmerluft* mit demselben. Der Vf. bespricht die bisherigen, über diesen Gegenstand erschienenen Untersuchungen. (Vierteljahrschr. f. öffentl. Gesundheitspflege 1880. 377. Pol. J. **237**. 456—59. Mitte Sept.)

Lewis Diehl, Ueber *Eisenalbuminat.* Der Vf. bespricht zuerst die Arbeiten früherer Autoren; Friese, Kobligk, Bernbeck, Biel, Holdermann, Hoffmann, Hager, Dönitz. Von diesen wurde besonders das Verfahren von Dönitz studirt: Es besteht im wesentlichsten darin, das Weisse von ein oder zwei Eiern in 150 ccm Wasser zu lösen und allmälig eine Lösung von 6 Tropfen Eisenperchlorid der Pharmac. germanica in 30 g Wasser hinzuzufügen. Nach jedem Zusatze schüttelt man um, es bildet sich dabei eine Trübung, welche

beim Umschütteln bald verschwindet. Setzt man zu viel Eisenchlorid hinzu, so verschwindet die Trübung nur nach Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure. Zuletzt wird filtrirt und bei gelinder Temperatur abgedampft, wodurch man ein lösliches trocknes Albuminat erhält. Vergleicht man die nach verschiedenen Methoden erhaltenen Producte, so überzeugt man sich bald, dass sie sehr ungleich reich an Eisenoxyd sind. Um ein Präparat von constanter Zusammensetzung zu erhalten, schlägt Verf. vor, das Albuminat im Momente seiner Bildung aus der Lösung abzuscheiden, indem man die Flüssigkeit mit Chlornatrium sättigt. Man kann zuerst die Eiweisslösung mit Kochsalz sättigen und dann das Eisensalz zusetzen, oder umgekehrt: zuerst das Chlorid dem Eiweiss hinzufügen und dann die Sättigung vornehmen. Das Eisenalbuminat wird in dem einen wie im anderen Falle unlöslich und das überschüssige Eiweiss oder Eisenchlorid bleibt in der kochsalzhaltigen Flüssigkeit gelöst. Man sammelt das Albuminat auf einem Mousselinfilter, wäscht es mit Salzlösung, presst es stark aus und trocknet es. Es scheint vortheilhaft bei dieser Darstellung, einen geringen Ueberschuss von Eisenperchlorid anzuwenden. Das Product gab bei der Analyse 5,16 bis 5,19 p. c. Eisenoxyd, was etwa 10 p. c. Eisenperchlorid entspricht; es ist in destillirtem Wasser löslich und zum therapeutischen Gebrauche sehr geeignet. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **2**. 253—54. Sept.)

8. Technische Chemie.

Ch. Girard und **A. Pabst**, Ueber die *Verwendung der Bleikammerkrystalle*. Stenhouse hat die Benutzung derselben zur Darstellung der Nitrosophenole, z. B. des Dinitrosoorcins, empfohlen. Nachdem in neuerer Zeit die Diazoverbindungen zur Fabrication von Farbstoffen vielfach benutzt werden, so ist es wichtig, einen bequemen Weg zur Darstellung derselben zu haben. Man gewinnt sie bekanntlich durch Einwirkung von salpetriger Säure oder eines Nitrites einer Säure auf ein aromatisches primäres Amin. Da die Nitrite unbequem darzustellen sind, so haben die Vff. die Bleikammerkrystalle zur Entwickelung salpetriger Säure benutzt und auf diese Weise Diazoverbindungen, namentlich das Amidoazobenzol und das Nitroalizarin im Grossen dargestellt, indem sie Nitrososchwefelsäure auf die entsprechenden Amidoderivate einwirken liessen. Nun aber werden diese Krystalle bekanntlich durch Wasser in Schwefelsäure und salpetrige Säure zersetzt, welche alsbald in Salpetersäure und Stickoxyd sich umwandelt. Man kann sie deshalb nur in Gegenwart einer hinreichenden Menge von Schwefelsäure oder Salpetersäure anwenden, um diese Zersetzung zu verhüten. Von der Anwendung der Salpetersäure aber wird man absehen müssen, weil sie bei dieser Concentration entweder Nitroderivate oder Oxydationsproducte giebt. Es wurde deshalb Schwefelsäure von einer bestimmten Concentration angewendet, allein es fand sich, dass bei Anwendung von Methylderivaten (Tolyl- und Xylylamin) die Methylgruppe durch die Krystalle oxydirt wurde. Deshalb griffen die Verff. zu dem Nitrosylbromid und -chlorid. Die Darstellung des letzteren ist von Tilden angegeben worden, welcher die Dämpfe von Königswasser in Schwefelsäure leitete und die Lösung mit Kochsalz erhitzte. Die Vff. haben die Darstellungsmethode vereinfacht, indem sie von den Bleikammerkrystallen ausgingen, welche durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Salpetersäure gewonnen wurden. Die Krystalle werden mit Chlornatrium in einen gusseisernen Apparat gebracht und das Nitrosylchlorid, welches sich entwickelt, in die abgekühlte salzsaure Lösung von Dimethylanilin geleitet, wodurch man ohne weiteres Nitrodimethylanilin erhält. Unter Anwendung überschüssiger Schwefelsäure erhält man je nach der Concentration und der Temperatur Oxydationsproducte, denn die Schwefelsäure wirkt zugleich als Lösungsmittel und substituirend; die Temperaturerhöhung, welche einerseits durch die Substitution, andererseits durch die Absorption des dabei gebildeten Wassers hervorgebracht wird, ist genügend, um eine Oxydation seitens der Nitroverbindung zu bewirken. Man befindet sich also unter den allgemeinen Bedingungen, bei denen die salpetrige Säure wie die Salpetersäure als Oxydationsmittel wirken. Die Verff. haben deshalb versucht, ein solches Gemenge zur Zerstörung fetter und aromatischer Sulfoverbindungen zu benutzen, und ihre Erwartung hat sich bestätigt, indem sie dadurch die übel riechenden Gase verschiedener Fabricationen völlig geruchlos machen konnten. (C. r. **91**. 570—572. [4.] October.)

G. Lunge, *Technisch-chemische Notizen*. 1. Zersetzung von Natriumsulfat durch Kalk. — 2. Zersetzung von Natriumsulfat durch Bariumcarbonat und Aetzkalk. — 3. Zersetzung von Natronsalpeter mit kohlensaurem Kalk nach den Vorschlägen von Watz und Lieber. — 4. Verhalten der Lösung von chlorsauren Salzen in der Hitze. — 5. Darstellung von Ferricyankalium mit Hülfe von Bleisuperoxyd. (Pol. Journ. **237**. 69—77. 5, Oct. [Aug.] Zürich.)

Max Müller, Ueber die *Färbungen, welche Eisen- und Manganverbindungen dem Glase ertheilen*. (Pol. J. **238**. 65—68. Oct.)

Moritz, Ueber das *Glasschmelzen mit Glaubersalz*. (Pol. J. **238**. 68. Oct.)

H. Seger, Ueber die *Zusammensetzung einiger ausländischen Massen für Hartporcellan.* (Pol. J. **238**. 169—73. Mitte Oct.)

J. Massenez, *Der Thomas-Gilchrist'sche Entphosphorungsprocess.* Auf Grund zahlreicher Analysen von den Producten des Processes sind die chemischen Vorgänge im basischen Converter folgende: Zuerst erfolgt die Verbrennung des Siliciums, welche (bei 0,83 p. c.) bereits nach 2 Min. bewirkt ist. Ein Theil des Kohlenstoffs verbrennt gleichzeitig mit dem Silicium, jedoch erst nach der Oxydation des Siliciums verbrennt der Kohlenstoff in rasch abfallender Curve. So lange Silicium verbrennt, nimmt der Phosphorgehalt im Metall nicht nur nicht ab, sondern etwas zu infolge einer Verminderung der Roheisenmasse durch verbranntes Silicium, Mangan etc. Mangan fällt vom Beginn bis zum Ende des Blasens fast stetig ab, verbrennt also sehr träge. Die geringen Kupfermengen verschwinden schon nach den ersten Minuten des Processes, während der Schwefelgehalt bis in die Nachblaseperiode geht und erst gegen Fnde derselben, und auch da nur theilweise entfernt wird. Erst nach der Entkohlung verbrennt der Phosphor und liefert die hohe Endtemperatur des Metallbades. Nach der Siliciumabscheidung und während der Kohlenstoff von 2,72 p. c. auf 0,16 p. c. verbrennt, oxydirt sich ein kleiner Theil des Phosphors (von 1,32 bis 1,18 p. c.), dann folgt die rapide Phosphorverbrennung bis auf die letzte Spur, das Charakteristische des Processes. Während beim basischen Process das Silicium rasch vollständig verbrennt, findet beim sauren Process dessen Verbrennung in der ersten Periode des Blasens ziemlich lebhaft statt, dann aber wird dasselbe, bis Kohlenstoff und Mangan grösstentheils oxydirt, nicht weiter von Sauerstoff angegriffen. Bei Anwendung von weissem Roheisen hat man beim Beginn des basischen Processes stets kälter gehende Chargen, als beim sauren, dagegen nimmt bei ersterem später infolge der Phosphorverbrennung die Temperatur so zu, dass hinreichend flüssiger Stahl erfolgt, um steigend gegossen zu werden bei hinreichend flüssiger hochbasischer strengflüssiger Schlacke. Zur vortheilhaften Durchführung des Processes ist ein Phosphorgehalt von 0,75 bis 1,50 p. c. nothwendig. Ist derselbe niedriger, so bedarfs eines siliciumreicheren Roheisens, wodurch mehrfache Nachtheile erwachsen; bei steigendem Phosphorgehalte verlängert sich die Dauer des Nachblasens unnöthig und der Converterboden leidet mehr. Es scheint, als ob vor dem eigentlichen Beginn der Kohlenstoffverbrennung bereits ein namhafter Theil des Phosphors verbrennt, die so gebildete Phosphorsäure aber wieder durch das bei der Kohlenstoffverbrennung gebildete Kohlenoxydgas reducirt werde. Für den Eisenabbrand ist es wichtig, dass jedenfalls nur ein Theil des Phosphors in der Schlacke am Eisen gebunden ist. (B.-H.-Z. **39**. 349—50. 1. October.)

A. Pichler, *Schachtofen zur Gewinnung von Quecksilber aus den Erzen.* (Pol. Journ. **238**. 152—154.)

C. O. Cech, *Oenochemische Untersuchung russischer Weine.* I. Serie. Die Frucht- u. Waldbeerenweine. (Pharm. Z. f. Russl. **19**. 548—564.)

V. Ogloblin, Untersuchung einiger Handelssorten *amerikanischen und russischen Petroleums.* (Z. rusk. chim. obsc. **12**. 138—47. Mai. 1880.)

Beiträge zur Photochemie des Bromsilbers,

von

JOSEPH MARIA EDER*.

Die folgenden Angaben, welche das Resultat einer grossen Anzahl von grösstentheils in Gemeinschaft mit Hrn. Hauptmann V. TÓTH ausgeführten Versuchen sind, beziehen sich auf die latenten Lichtwirkungen, welche durch die chemische Entwickelung sichtbar gemacht werden.

Das Verhalten der Silberhaloidsalze gegen Licht und physikalische Entwickler wurde schon zur Blüthezeit der Daguerretypie und in neuerer Zeit namentlich von H. W. VOGEL studirt. Die Beziehungen der Silberhaloïdsalze gegen Licht und chemische Entwickler** sind trotz mehrernr einschlägiger

* Vorl. Mitth. s. S. 261.

** Bei der chemischen Entwickelung wird das im Lichte veränderte Bromsilber etc. durch Reductionsmittel (alkalische Pyrogalluslösung, Kalium-Ferrooxalat) in Metall übergeführt. Bei der physikalischen Entwickelung aber wird es nicht reducirt, sondern zieht nur

Arbeiten noch nicht sichergestellt und deshalb nahm ich dieselben zum Gegenstande neuer Untersuchungen, welche die photochemischen Principien der modernen Photographie zum grossen Theile umfassen.

Zu meinen Experimenten bediente ich mich der Emulsionen der Silberhaloidsalze, in welcher Form die Zertheilung eine ausserordentlich feine, und die Zusammensetzung der lichtempfindlichen Schichten die möglichst homogene ist *. Die Silberhaloidsalze verhielten sich charakteristisch verschieden, je nachdem sie in einem indifferenten Bindemittel oder in einer leicht oxydablen Substanz vertheilt waren.

I. Bromsilber in einer indifferenten Substanz vertheilt. — Als indifferent erwies sich Collodionpyroxylin, welches durch Waschen mit Weingeist, wiederholtes Fällen mit Wasser und Wiederauflösen in Aether-Alkohol gereinigt worden war; dieser Körper ist sehr beständig, wirkt nicht reducirend und befördert in keiner Weise das Schwärzen des Bromsilbers im Lichte **. Die Emulsion bildet sich sehr leicht durch Eintragen von alkoholischer Silbernitratlösung in ein Bromsalz-Collodion unter heftigem Schütteln. Das flockige Bromsilber geht in kurzer Zeit in die fein zertheilte pulverige Modification über ***; jedoch änderte sich bei meinen Versuchen das Aussehen, besonders die Durchsichtigkeit der Emulsion, was die Photographen das „Reifen" nennen, während der folgenden 2 bis 3 Tage, nach welcher Zeit die Umwandlung vollendet war; die Entstehung der fein zertheilten körnigen Modification (s. u.) in der äther-alkoholischen Lösung konnte niemals beobachtet werden †.

Bromsilber mit überschüssigem Silbernitrat hergestellt, erschien in dünnen Schichten bei auffallendem Lichte weisslich und liess mehr Licht vom violetten als vom rothen Ende des Spectrums durchdringen. Es war selbst nach dem sorgfältigsten Waschen mit Wasser, bis dieses keine Reaction auf Silbernitrat mehr gab, noch merklich lichtempfindlicher †† — ungefähr zwei bis drei Mal — als das mit überschüssigem löslichem Bromid erzeugte und war nicht nur durch das Licht, sondern auch durch den chemischen Entwickler leichter als letzteres reducirbar. Der Grund dieser höheren Lichtempfindlichkeit mag hauptsächlich in Spuren von anwesendem Silbernitrate liegen, welche hartnäckig dem Bromsilbercollodion anhaften und nur mit kochendem Wasser

das im statu nascendi aus dem Entwickeler ausgeschiedene pulverige Silbermetall (aus Silbernitrat- und Eisenvitriollösung) oder Quecksilberdämpfe (bei der Daguerretypie) an.

* Auf 100 Thle. Lösungsmittel (Wasser, beziehungsweise Alkohol-Aether), setzte ich gewöhnlich 3—6 Thle. Silbernitrat und die entsprechende Menge des Bromsalzes, ferner 3 bis 6 Thle. des Bindemittels (Gelatine, beziehungsweise Collodionpyroxylin) zu. Die secundär entstandenen Nitrate, sowie ein etwaiger Ueberschuss des Fällungsmittels, wurden durch Waschen mit Wasser entfernt.

** Auch für Jodsilber mit physikalischer Entwickelung ist Collodion kein Sensibilisator.

*** Bezüglich der Modificationen des Bromsilbers halte ich an der Unterscheidung fest, welche Stas in seiner werthvollen Abhandlung (Annales de chimie et phys. V. T. III. 1874) gegeben hat.

† Diese Erscheinung mag vielleicht damit zusammenhängen, dass Alkohol-Aether nicht einmal den geringen Grad des Lösungsvermögens für Bromsilber zeigt, wie Wasser; auch in der Wärme löst sich keine Spur Bromsilber in dem Collodion, es bildet sich aber auch nicht die fein zertheilte körnige Emulsion, sondern häufig nur eine klumpige Bromsilberausscheidung. Es konnte nicht die Farbenveränderung, die geringere Vergrösserung des Kornes etc. beobachtet werden, die bei der Gelatine-Emulsion so deutlich auftritt.

†† Die Vergleichung der Lichtempfindlichkeit wurde unter Benutzung eines Steinheil'schen Aplanates vorgenommen; als Object der photographischen Aufnahmen diente eine Composition von grellstem Weiss (Gyps) bis zu den dunkelsten Schattenpartien; entwickelt wurde mit alkalischer Pyrogallus- oder Eisenoxalat-Lösung. Als Maass zur Zahlengabe der Lichtempfindlichkeit wurde von der bis jetzt nicht bezweifelten Annahme ausgegangen, dass die Lichtempfindlichkeit einer Verbindung umgekehrt proportional mit der zur Hervorrufung eines bestimmten Effectes nöthigen Belichtungsdauer ist.

entfernt werden können; Silbernitrat ist ja auch in anderen Fällen, z. B. bei Jod- und Bromsilber mit physikalischer Entwickelung (H. W. Vogel) ein guter Sensibilisator. Dass wirklich das Silbernitrat die Ursache der gesteigerten Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers ist, zeigte mir das folgende Experiment.

Als dem Bromsilber bis zu 1 p. c. Silbernitrat zugesetzt wurde, stieg seine Lichtempfindlichkeit um das Zwei- bis Dreifache, so dass nur $^1/_2$ bis $^1/_3$ jener Belichtungszeit, die für das vom Silbernitrat-Ueberschusse durch Waschen befreite Bromsilber erforderlich war, angewendet werden durfte. Bei der Vermehrung des Silbernitrat-Ueberschusses über 2—3 p. c. war die Steigerung der Lichtempfindlichkeit nicht wesentlich; zugleich verlief dann der Entwickelungsprocess des latenten Lichtbildes unregelmässig, d. h. es trat eine allgemeine Schwärzung der Schicht ein, was mich nicht überraschte, da ich die momentane Reduction des Silbernitrates durch Kalium-Eisenoxalat etc. auch bei völligem Lichtausschlusse schon früher sichergestellt hatte. Es ist zu bemerken, dass bei Gegenwart von Spuren Silbernitrat die Umwandlung des flockigen Bromsilbers in das fein zertheilte leichter erfolgt, als bei Gegenwart von löslichem Bromid.

Bromsilber aus überschüssigem löslichem Bromid gefällt, ist im auffallenden Lichte gelb und lässt in dünner Schicht rothes Licht durch. Auch bei sorgfältigem Waschen war es, wie erwähnt, unempfindlicher, als die vorige Art des Bromsilbers. Nach meiner Ansicht kann der Grund dieser geringeren Zersetzlichkeit im Lichte nicht so sehr in der Anwesenheit von Spuren anhaftenden Bromkaliums, als in der Abwesenheit des Silbernitrates liegen: ich beobachtete nämlich, dass Bromsilber, mit ein wenig überschüssigem Silbernitrate erzeugt, dieselbe Abnahme der Lichtempfindlichkeit zeigte, ob man das freie Silbernitrat mit Chlornatrium einerseits, oder mit Bromkalium andererseits entfernte und dann gut auswusch.

Da ich mit der Vermehrung des Chlornatriums von 0,1 bis auf 5 p. c. keine Abnahme der Empfindlichkeit des Bromsilbers bemerken konnte, so schloss ich, dass dasselbe an und für sich nicht hemmend sei. Anders steht es mit überschüssigen löslichen Bromiden (Bromkalium, Bromcadmium etc.). Mit der Vermehrung des überschüssigen löslichen Bromides war immer ein Sinken der Lichtempfindlichkeit in rasch wechselndem Verhältnisse sehr auffallend bemerkbar. So drückte z. B. ein Gehalt des Bromsilbers von $1^3/_4$ bis 2 p. c. Bromammonium die Lichtempfindlichkeit (gegenüber dem gewaschenen Bromsilber) auf die Hälfte herab; bei weiterer Vermehrung des Bromammonium-Ueberschusses wurden die Schichten noch viel unempfindlicher.

II. Bromsilber in einer leicht oxydablen organischen Substanz vertheilt. Zu diesen Versuchen ist besonders Gelatine und Gummi geeignet, welche die Veränderung der Silbersalze im Lichte (Schwärzen) sehr begünstigen und zu den vorliegenden Zwecken leicht zu handhaben sind. In Berührung mit Gelatine ist das mit Silbernitrat-Ueberschuss erzeugte und sorgfältig gewaschene Bromsilber sehr wenig lichtempfindlicher als das mit Bromkalium-Ueberschuss erzeugte und gewaschene (Gegensatz zum sub I. beschriebenen Falle), obschon ersteres mitunter intensivere Bilder giebt. Grössere Mengen von Silbernitrat führten die Zersetzung (Schwärzung) der Gelatine-Bromsilber-Emulsion auch bei Lichtausschluss herbei. Auch nach dem sorgfältigen Waschen ist das mit Silbernitrat-Ueberschuss hergestellte Bromsilber bei hoher Temperatur, langer Digestion etc. zersetzlicher, als das mit überschüssigem löslichen Bromid, und ist nach der äusserlich nicht wahrnehmbaren Zersetzung dann weniger lichtempfindlich als letzteres. (So erkläre ich die diesbezüglichen

widersprechenden Angaben von Dr. SZEKELY und HAACK über Lichtempfindlichkeit dieser Präparate [Photogr. Correspondenz, Febr. 1880].)

Das mit einem geringen Ueberschusse von löslichem Bromid in Gelatine suspendirte Bromsilber fand ich mindestens vier bis sechs Mal lichtempfindlicher, als das mit Silbernitrat-Ueberschuss in dem indifferenten Collodion vertheilte Bromsilber und zwanzig bis vierzig Mal empfindlicher, als eine der Gelatine-Emulsion analog mit Collodion erzeugte Bromsilber-Emulsion mit überschüssigem löslichem Bromid.

Grössere Mengen eines überschüssigen löslichen Bromides (Bromkalium, Bromammonium) erwiesen sich hier gerade so schädlich — es sinkt dabei die Empfindlichkeit oft um die Hälfte — wie ich sub I. angegeben habe; dieselben müssen also vermieden, oder durch Waschen entfernt werden.

Durch eine tagelange Digestion der wässerigen Bromsilber-Gelatine-Emulsion* bei 30—50°C. (bei höherer Temperatur tritt leicht eine Zersetzung ein) geht die anfänglich entstandene fein zertheilte pulverige Modification in die fein zertheilte körnige Modification über, wobei dieselbe Umwandlung vor sich geht, die STAS sehr genau beim Kochen des Bromsilbers mit Wasser beschrieben hat. Ich verfolgte diesen Process mit dem Mikroskope und fand in einem speciellen Falle die Bromsilber-Partikelchen nach einer fünftägigen Digestion von 0,0008 mm auf 0,003 mm gewachsen. Dabei wird (wie STAS zuerst fand und H. W. VOGEL, Photogr. Mittheil. 1879. 165, bestätigte) das Bromsilber in der Wärme merklich in Wasser löslich, ohne sich beim Erkalten auszuscheiden, und zugleich dessen Lichtempfindlichkeit um das Doppelte bis Zehnfache gesteigert, was BENETT (Phot. News 1878. Auch Phot. Correspond. 1878. 212 und 1879. 87) zuerst erkannte und auch von mir oftmals beobachtet wurde. Ausserdem ist mit diesen Veränderungen ein Farbenwechsel verbunden, wie zuerst MONCKHOVEN (Bulletin de l'Association Belge de Photogr., 1879. Auch Phot. Correspond. 1879. 149) bemerkte; das Bromsilber erscheint jetzt bei auffallendem Lichte deutlich grün und lässt nicht mehr wie früher rothes Licht, sondern viele blaue Strahlen durchdringen, wie die spectroskopische Prüfung ergab, als ich halb durchsichtige Schichten prüfte. Das äusserliche Hauptmerkmal der vor sich gegangenen Veränderung ist folgendes: Die Schicht, welche in der Durchsicht früher rothgelb erschien, ist jetzt blauviolet oder grauviolet geworden.

Nach einer drei- bis sechstägigen Digestion wird die Bromsilber-Gelatine-Emulsion so ausserordentlich lichtempfindlich, dass sie, namentlich im Vereine mit dem von mir vor einiger Zeit beschriebenen Kalium-Ferrooxalat-Entwickler (Phot. Corresp. 1879. 223 und 252, auch DINGLER's Polyt. Journ. 1880. 5. Heft), an Lichtempfindlichkeit alle anderen bis jetzt bekannten Körper weitaus übertrifft; ich überzeugte mich, dass man mit einem derartigen trocknen Bromsilberpräparate und chemischer Entwickelung nur $^1/_5$ bis $^1/_{10}$ der für Jodsilberplatten (mit concentrirtem Silberbade und physikalischer Entwickelung) erforderlichen Zeit zu belichten braucht**. Ueber ein hervorragendes Beschleunigunsmittel s. u.

Diese Angaben gelten insbesondere für Bromsilber mit überschüssigem löslichen Bromid; das mit überschüssigem Silbernitrate präparirte, sorgfältig

---

* In alkoholisch-ätherischer Collodion-Emulsion gelang mir diese Umwandelung niemals, weder in der Wärme noch durch 2jähriges Stehenlassen.

** Das nasse Collodion-Verfahren mit Jodsilber und saurer Entwickelung mit Eisenvitriol, welches bis heute noch dominirt, ist durch das neue Verfahren überflügelt. Diese Ansicht wird gegenwärtig noch mehrfach bekämpft. Die Meinungen über die Grundlagen des neuen Verfahrens gehen aber, trotzdem es in engeren Kreisen schon länger bekannt ist, noch auseinander, weshalb oft ganz verkehrte Methoden eingeschlagen werden.

gewaschene und dann in Gelatine emulsionirte Bromsilber erfährt bei einer ein- bis dreitägigen Digestion bei 30—50° C. anfänglich gleichfalls eine Steigerung der Lichtempfindlichkeit, dann tritt aber plötzlich eine Zersetzung ein, wie sie sub X. beschrieben ist. Das mit überschüssigem Bromkalium digerirte Bromsilber nimmt langsam aber allmälig in Lichtempfindlichkeit zu und überholt in dieser Richtung bald das vorige.

Wird die Digestion der Bromsilber-Gelatine sehr lange (8 bis 14 Tage und darüber) fortgesetzt, so erleidet das fein zertheilte körnige Bromsilber eine weitere beträchtliche Vergrösserung des Kornes. Es bilden sich Klumpen von etwa 0,02 bis 0,04 mm, sind schon dem freien Auge sichtbar und bestehen meistens aus zersetztem Bromsilber, welches sich auch bei Lichtausschluss mit dem Entwickler schwärzt. Abwesenheit von überschüssigem Bromkali, sowie Erhöhung der Temperatur über 60° C. begünstigt die Bildung dieser Klumpen; Anwesenheit von Bromkalium etc. verhindert sie lange Zeit. (Schluss folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Vorbereitung des Terpentinöl zum Bleichen verschiedener Stoffe von R. Boettger. Zu diesem Ende braucht man das Terpentinöl nur mit einem gleichen Volumen gewöhnlichen Weingeistes zu mischen und dieses Gemisch längere Zeit dem directen Sonnenlichte in einem flachen offenen Gefässe auszusetzen. Es entwickelt sich durch die Lichteinwirkung nicht, wie man seither fast allgemein annahm, activer Sauerstoff oder Ozon, sondern lediglich Wasserstoffsuperoxyd, eine Verbindung, von der längst bekannt ist, dass sie ausserordentlich stark bleichend wirkt. (Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankfurt a. M. 1878/79. 22.)

Inhalt: Berthelot, Kupferchlorür 737; Zusammenhang zwischen Lösungs- u. Verdünnungswärme 737; Bildungswärme des Chloralhydrates 737; Einfluss der Zeit bei der Bildung der Salze 737; Untersuchungen über das Wasserstoffsuperoxyd und analoge Körper 738. — Bizio, Giov., Aufnahme und physiologischer Zustand des Kupfers 745. — Böhm, Rud., Verh. des Glykogens u. der Milchsäure im Muskelfleische 745. — Böttger, R., Terpentinöl zum Bleichen verschiedener Stoffe 752. — Brown, H. T., u. J. Heron, Hydrolytische Wirkungen des Pankreas u. des Dünndarms 746. — Cech, C. O., Oenochemische Untersuchungen russischer Weine 748. — Chevron, Australischer Guano 744. — Conrad, M., u. C. A. Bischoff, Synthesen mittels Malonsäureester 739. — Danilewsky, A., Hydratationsvorgang bei der Peptonisation 745. — Day, T. C., Vers. über Keimung von Gerste 744. — Demarçay, Eug., Tetrin- u. Oxytetrinsäure u. deren Homologe 739. — Diehl, L., Eisenalbuminat 746. — Eder, J. M., Photochemie des Bromsilbers 748. — Fodor, S. v., Schädlichkeit des Kohlenoxydes 746. — Fubini, S., Einfl. der wichtigsten Opiumalkaloide auf die Menge des vom Menschen in 24 Stunden ausgeschiedenen Harnstoffes 745. — Girard, Propylacetal u. Isobutylacetal 740. — Girard, Ch., u. A. Pabst, Verwendung der Bleikammerkrystalle 747. — Goldstein, M., Oxydation der Ketone 740. — Gruber, M., Einfl. des Borax auf die Eiweisszersetzung 746. — Jackson, C. L., u. Alfr. W. Field, p-Chlorbenzylverbindungen 739. — Kochs, W., Bildungsstätten der Aetherschwefelsäuren im thierischen Organismus 746. — Ljubavin, N., Neue Synthese der Buttersäure 739. — Louguinine, W., Verbrennungswärme einiger isomeren Alkohole der fetten Reihe und des Oenanthols 739. — Lunge, G., Technisch-chemische Notizen 747. — Massenez, J., Thomas-Gilchrist'scher Entphosphorungsprocess 748. — Michael, Arth., u. Ch. Gundelach, Synthese des Methylconiin u. über die Constitution des Coniins 745. — Möller-Holst, E., Cultivirte Spörgelarten 745. — Morgen, Aug., Zersetzbarkeit gewisser stickstoffhaltiger organischer Düngemittel 744. — Moritz, Glasschmelzen mit Glaubersalz 747. — Müller, Max, Färbungen, welche Eisen- und Manganverbb. dem Glase ertheilen 747. — Oglobin, V., Handelssorten amerikanischen u. russischen Petroleums 748. — Pichler, A., Schachtofen zur Gewinnung von Quecksilber aus den Erzen 748. — Pitsch, O., Untersuchungen über die dem Boden durch Alkalien entziehbaren Humusstoffe 745. — Pribytek, C., Oxydation des Glycerins mittels Salpetersäure 739; Oxydation des Erythrits 739. — Reichardt, E., Mittheilungen zur Gesundheitspflege 746. — Sachsse, R., Chlorophyll 741. — Scheibe, Edm., Beiträge zur Kenntniss u. Darst. der boreitronens. Salze 739. — Seger, H., Zusammens. einiger ausländischer Massen für Hartporcellan 748. — Stintzing, R., Untersuchung über die Kohlensäure der Muskeln 745. — Tizzoni, G., u. M. Pileti, Wirkung des Lichtes auf die Entstehung des Hämoglobins 745. — Villiers, A., Aetherification der Mineralsäuren 739. — Wedl, C., Darst. der Hämoglobinkrystalle 745. —

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

No. 48. **Chemisches Central-Blatt.** 1. Decemb. 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

DEC 22 1

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Ulrich Dühring, *Reclamation des Gesetzes der correspondirenden Siedetemperaturen.* In Nr. 13 dieses Jahrganges des Chemischen Centralblattes fand sich, wovon ich nach einer Reise erst kürzlich Kenntniss erhalten, die Reproduction einer Abhandlung von Hrn. P. de Mondesir über Vergleichung zwischen den Curven der gesättigten Dämpfe, die von Hrn. H. Sainte-Claire Deville der französischen Akademie vorgelegt worden war. In dieser Abhandlung stellt Hr. de Mondesir die Temperaturen, bei denen zwei gesättigte Dämpfe gleiche Spannung haben, oder mit anderen Worten, die Siedetemperaturen zweier Flüssigkeiten bei gleichem Drucke, zusammen und rühmt sich, die wichtige allgemeine Thatsache gefunden zu haben, dass, wenn man die Spannungen so ordnet, dass die entsprechenden Temperaturen des einen Dampfes eine arithmetische Reihe bilden, auch die des anderen Dampfes eine arithmetische Reihe geben. Diese Thatsache ist aber mein beinahe zwei Jahre früher in der Schrift meines Vaters „Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie, Leipzig, Fues Verlag, 1878“ veröffentlichtes Gesetz der correspondirenden Siedetemperaturen, welches dort auf S. 73 so formulirt ist: „Von den Siedepunkten beliebiger Substanzen, wie sie für irgend einen für alle gemeinsamen Druck als Ausgangspunkte gegeben sein mögen, sind bis zu den Siedepunkten für irgend einen anderen gemeinsamen Druck die Temperaturabstände sich gleich bleibende Vielfache von einander.“ Stellt man also die Siedetemperaturen einer Substanz in eine arithmetische Reihe zusammen und daneben die entsprechenden Siedetemperaturen einer anderen Substanz, so müssen die Differenzen der letzteren Reihe sich gleich bleibende Vielfache der constanten Differenzen der ersteren Reihe, also ebenfalls constant sein, d. h. die zweite Reihe muss ebenfalls eine arithmetische Reihe sein. Dies ist es aber, was Hr. de Mondesir als seine Auffindung vorbringt und so einkleidet, als wenn er es unmittelbar den Regnault'schen Curven abgesehen hätte. Was er Parameter nennt, nämlich den constanten Quotienten der Siedepunktsdifferenzen zweier Stoffe, habe ich auf S. 74 der erwähnten Schrift unter dem Namen des specifischen Factors eingeführt und für alle von Regnault untersuchten Stoffe berechnet, wie ich denn überhaupt zum Nachweise des Gesetzes mich auf die umfassenden Beobachtungen Regnault's gestützt habe. Auf S. 76 der angeführten Schrift habe ich an erster Stelle die correspondirenden Siedetemperaturen des Wassers und Quecksilbers zusammengestellt, sowie auf S. 79 ff. zum weiteren Nachweise der Richtigkeit die nach dem Gesetze berechneten und die beobachteten Siedetemperaturen unter verschiedenem Drucke bei mehreren Flüssigkeiten, wie Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Aethyljodid mit einander verglichen. Ich habe nicht nur mein Ursprungsrecht überhaupt zu vindiciren, sondern auch insbesondere den zugehörigen bezeichnenden Umstand hervorzuheben, dass ich in der angeführten Schrift eine ganze Theorie des Gesetzes mit praktischen Folgerungen und Anwendungen, sowie auch merkwürdige quantitative Beziehungen des Gesetzes zur chemischen Molecularzusammensetzung geliefert habe. Ausserdem ist noch in Anschlag zu bringen, dass die Regnault'schen Beobachtungen ein paar Jahrzehnte aller Welt zur Verfügung gestanden haben, ohne dass Jemand vor mir das Gesetz oder auch nur eine Annäherung daran aufgefunden hätte. Seit dem vergeblichen Versuche Dalton's, der vor ungefähr 70 Jahren die Siedepunktsdifferenzen bei allen Körpern für gleich hielt, was nur

zufällig bei ein paar Körpern zutrifft und daher ein Specialfall meines allgemeinen Gesetzes ist — seit DALTON ist trotz des inzwischen von REGNAULT von 1847—62 aufgehäuften Materiales nichts geschehen. Nun, nachdem ich vor kaum zwei Jahren das Gesetz veröffentlicht und gezeigt habe, dass es mit den Regnault'schen Beobachtungen stimmt, ist nach einiger Zeit allerorten, in Deutschland wie im Auslande, das nämliche von Andern als ihr Eigenthum vorgebracht worden, wofür ich beispielsweise nur auf meine Reclamation in WIEDEM. Ann. der Physik Bd. 11 S. 163 fg. verweise. Nicht nur das erwähnte Buch, in welchem ich im Mai 1878 das Gesetz veröffentlichte, ist in vielen Exemplaren in Deutschland und im Auslande rasch durch den Buchhandel verbreitet worden, sondern ausserdem habe ich damals noch vorher zahlreiche Prospecte, in denen mein Gesetz formulirt war, an die Akademien und Fachgelehrten Europas versendet. Berlin, 13. Nov. 1880.

3. Anorganische Chemie.

P. Hautefeuille und **J. Chappuis**, Ueber die *Verdichtung des Ozons* und die *Farbe desselben im gasförmigen Zustande.* In dem gewöhnlichen Ozonisirungsapparate erhält man das Ozon immer nur unter schwacher Spannung, welche höchstens 53 mm beträgt. Bei Temperaturen unter 0° dagegen lässt sich die Spannung bedeutend steigern. Der Verf. kühlte die Ozonisirungsröhre durch Methylchlorid ab und liess das Gas unter fortwährenden elektrischen Entladungen $^1/_4$ Stunde darin verweilen. Dann übertrug er den Inhalt der Röhre in den Cailletet'schen Apparat, welcher bekanntlich oben in eine Capillarröhre endigt und mit Quecksilber zur Absperrung des Gases, sowie zur Uebertragung des Druckes gefüllt ist. Durch fünfmaliges Entleeren des Ozonisirungsrohres war der Apparat gefüllt. Bei der Compression wurde das Quecksilber weit weniger angegriffen, als man befürchtet hatte. Es bildete sich auf der Oberfläche ein Ueberzug, welcher die weitere Oxydation vollständig hinderte. Schon mit den ersten Kolbenstössen der Compressionspumpe änderte sich die Farbe des Gases in Blau und dieser Farbenton wurde immer intensiver, je weiter die Compression fortschritt, zuletzt erschien das Gas indigblau, und der Meniscus des Quecksilbers durch dasselbe beobachtet, stahlblau. Diese Färbung verschwand wieder, wenn man durch Veränderung des Druckes das Gas sich ausdehnen liess, und dabei beobachtete man das Auftreten von Nebeln gerade wie bei der Compression des Sauerstoffes, nur mit dem Unterschiede, dass bei dem Ozon Nebel bereits bei 75 Atmosphären, beim Sauerstoff dagegen bei 300 Atmosphären auftraten. Vergleichende Versuche mit Kohlensäure ergaben dagegen, dass bei letzterer die Nebel bei niedrigerem Drucke auftreten als bei dem Ozon. Das Gemenge von Sauerstoff und Ozon muss sehr langsam und unter steter Abkühlung comprimirt werden, weil sonst das Ozon sich unter Wärmeentwickelung explosionsartig zersetzt, wobei man einen gelblichen Blitz beobachtet. BERTHELOT hat gezeigt, dass bei der Bildung des Ozons 14,8 cal (für O_3 = 24 g) entwickelt werden. Das Ozon stellt sich demnach in die Reihe der explosiven Körper und daraus erklärt sich die Zersetzung bei der Compression. Man kann eine ähnliche Erscheinung auch bei Sauerstoff beobachten, welcher bei gewöhnlicher Temperatur und in der gewöhnlichen Weise ozonisirt worden ist. Verfährt man bei der Compression desselben in einer Capillarröhre, die mit Wasser von 25° umgeben ist, rasch, so wird das Ozon in der Regel unter Eintritt einer Explosion zerstört; kühlt man dasselbe Gas aber auf —23° ab, lo lässt sich das Ozon bis zu einer Spannung von 10 Atmosphären bringen und mehrere Stunden in diesem Zustande aufbewahren, wenn man es von dem Quecksilber durch eine Schicht Schwefelsäure trennt. Auch bei diesem Versuche, der in viel einfacherer Weise ausgeführt werden kann, als der vorige, lässt sich die azurblaue Farbe des Ozons beobachten. Uebrigens hat der Vf. gefunden, dass auch bei gewöhnlichem Drucke das Ozon die blaue Farbe besitzt und dass man dieselbe immer wahrnehmen kann, wenn man das Gas in genügend dicker Schicht betrachtet; man braucht nur durch eine etwa einen Meter lange Glasröhre Sauerstoff strömen zu lassen, der langsam durch eine Ozonisirungsröhre gegangen war und jene so vor das Auge zu halten, dass man in der Richtung ihrer Achse nach einem weissen Blatte Papier sieht, so erscheint der Inhalt der Röhre himmelblau; diese Farbe ist um so dunkler, je langsamer der Sauerstoff den Ozonisirungsapparat passirt und verschwindet sofort, wenn man den elektrischen Strom unterbricht. (C. r. **91**. 1880.)

J. B. Hannay, Ueber die *künstliche Darstellung von Diamanten.* (Proc. Roy. Soc. **30**. 450; Naturf. **13**. 378—81.)

J. N. Lockyer, *Weitere Note über das Kohlenstoffspectrum.* — Der Vf. hat Photographien der Spectra verschiedener Kohlenstoffverbindungen (CCl_4, $C_{10}H_8$, CN, CHJ_3, CS_2, CO, CO u. s. f.) in dem Spectralbezirk λ = 4300—3800 hergestellt. Dabei treten auf eine blaue Linie 4266, blaue Banden zwischen 4215 und 4151 und ultraviolette Banden zwischen 3[illegible] und 3843. Die blaue Linie ist nie gleichzeitig mit den blauen Banden zu sehen, wenn sich nicht auch die ultravioletten Banden zeigen. Ordnet man die erzeugten Spectra in folgender Weise: Funken in $C_{10}H_8$ oder CHJ_3, Funken in CO, CO_2, CN, CS, Lichtbogen in Cl, so zeigen sie zunächst alle die blaue Linie, dann treten die ultravioletten Banden

auf; die blaue Linie wird schwächer, die ultravioletten Banden werden stärker, die blauen treten auf, die blaue Linie verschwindet, und, endlich verschwinden die ultravioletten Banden, und die blauen werden stärker und bleiben allein. Hieraus schliesst LOCKYER, dass alle diese Linien vom Kohlenstoff herrühren, die blaue aber, als der höchsten Temperatur entsprechend, auch von der einfachsten molecularen Anordnung des Kohlenstoffs erzeugt ist. (Proc. Roy. Soc. **30.** 461—63; Beibl. **4.** 611. Sept.).

A. Etard, Ueber die *Stelle, welche das Bor in der Reihe der Elemente einnimmt.* Eine Zeit lang hielt man das krystallisirte Borür und Borocarbür des Aluminiums für Bor und stellte dasselbe demgemäss neben den Kohlenstoff und Silicium wegen der grossen Aehnlichkeit jener Verbindungen mit dem Graphit und Diamant. Die Untersuchungen von WÖHLER und H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE über das graphitartige Bor und die von HAMPE über den Bordiamant haben die wahre Natur dieser Körper aufgeklärt und das Bor, welches demzufolge aus der Kohlenstofffamilie ausscheiden musste, hat bis jetzt noch keinen Platz in der Reihe der Elemente gefunden. MENDELEJEFF stellt das Bor an die Spitze der Aluminiumreihe, obgleich BCl_3 nicht Al_2Cl_6 entspricht und B_2O_3 eine wohl charakterisirte Säure, Al_2O_3 dagegen ein basisches Oxyd ist. Die basischen Oxyde des Scandiums und Galliums, welche seitdem entdeckt worden sind und der Aluminiumgruppe angehören, lassen den Unterschied noch schärfer vortreten. Andererseits haben NILSON u. PETTERSSON gezeigt, dass das Atomgewicht des Berylliums 13,6 statt 9,4 ist, und dass dieses Metall, welches ein Sulfat, $Be_2(SO_4)_3 + 12H_2O$, oder $Be_2O_3, 3SO_3 + 12H_2O$ bildet, die Stelle des Bors in der Reihe Be, Al, Sc, Ga etc. einnehmen muss. Ueberdies bildet das Beryllium ein Doppelsalz, $Be_2(SO_4K)_6$, welches den analogen Salzen des Aluminiums, Eisens und Chroms entspricht, welche der Vf. dargestellt und *Kalisulfate* genannt hat. Diese Kalisulfate scheinen die Metallgruppe X_2 oder X_2O_3 zu charakterisiren, denn die Doppelsulfate der Erde, des Cerits und des Gadolinits entsprechen nach NILSON alle der charakteristischen Formel $3SO_4K_2, X_2(SO_4)_3$, welche der Vf. $X_2(SO_4K)_6$ schreibt. Da das Bor die beiden Verbindungen BCl_3 und $BOCl_3$ (COUNCLER) giebt, also 3- und 5 werthig auftreten kann, so meint Vf., dass man es in die Gruppe des Phosphors stellen müsse, wofür auch noch andere Thatsachen sprechen. Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Borsäureäther erhält man *Triäthylborin*, welches seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung nach durchaus dem Triäthylphosphin analog ist. Vergleicht man die Eigenschaften des Bors mit den Elementen der Phosphorgruppe, so kann man es unbedenklich an die Spitze der Vanadgruppe, die jener sehr nahe steht, stellen. Man wird dann die beiden Reihen: N, P, As, Sb, Bi.. u. B, Va, Nb, Ta.. haben. Die nahe Verwandtschaft der Elemente Va, Nb und Ta mit der Phosphorgruppe wurde durch die Arbeiten von DEVILLE und TROOST über das Niob und Tantal, und durch die von ROSCOE über das Vanad festgestellt. Diese Elemente geben wie das Bor flüchtige Chloride und Oxychloride, deren Dampfdichte bestimmt wurde. Vf. beschränkt sich darauf, die Analogie zwischen Bor und Vanad darzuthun, nachdem die Aehnlichkeit des letzteren mit den übrigen Gliedern der Gruppe bereits nachgewiesen war. Das Bor und das Vanad sind grauliche, pulverförmige, kohlenähnliche, unschmelzbare, an der Luft verbrennbare Körper; sie scheinen zwischen der Phosphor- und Kohlenstoffreihe zu stehen. Das Bor und Vanad verbinden sich mit Chlor zu BCl_3 und $VaCl_3$; sie geben ferner $BOCl_3$ und $VaOCl_3$, welches gelbe rauchende Flüssigkeiten sind und bei 100°, resp. bei 126° sieden. Das Bor und Vanad besitzen wie die anderen Glieder der Reihe die ziemlich seltene Eigenschaft, den Stickstoff direct zu absorbiren. Sie bilden die Radicale (BO und VaO): Boryl und Vanadyl. Man kennt die Oxyde B_2O_3 und Va_2O_3 und über ein Oxyd von der Formel B_2O_5, welches den Oxyden Va_2O_5 und P_2O_5 entspricht, gedenkt der Vf. binnen Kurzem Mittheilung zu machen. Es existiren endlich Fluorborate, Fluorinborate und Fluotantalate, sowie Fluooxyborate, -niobate und -tantalate. (C. r. **91.** 627—29. [11.] Oct.)

G. D. Liveing, *Bemerkung über die Spectra des Fluorcalciums.* — Auf einer Figurentafel giebt Vf. das Spectrum wieder, wie es Flussspath, wenn er nur schwach erhitzt wird, zeigt; es stimmt dasselbe im wesentlichen mit der von BEQUEREL gegebenen Zeichnung überein. Er findet sechs Banden, während HAGENBACH deren 10 (Beibl. **2**, p. 31) fand. Eine weitere Zeichnung zeigt das Spectrum des mit Flusssäure befeuchteten und in der Bunsen'schen Flamme erhitzten Flussspathes; es weicht darin von dem Mitscherlich'schen ab, dass dieser die in der Nähe der Thalliumlinie gelegene Bande aus zwei ziemlich weit voneinander abstehenden Theilen bestehen lässt, während diese nach LIVEING fast ganz zusammenfliessen (Proc. Phil. Soc. Cambridge. **3.** 96—98. Beibl. **4.** 611—12. Sept.).

C. Marignac. Ueber die *Erden des Samaskit.* — (Ann. Chim. Phys. [5] **20.**; 35—58. Aug. C.-Bl. 1880. 355).

Moissan. Ueber die *Oxyde der Metalle der Eisengruppe.* — 1) Die Oxyde des Eisens; das pyrophorische Pulver, erhalten durch Reduction von Eisensesquioxyd bei dunkler Rothglühhitze ist kein Eisen. Bei der Reduction des Eisensesquioxydes durch Wasserstoff oder Kohlenoxyd bilden sich zuerst intermediäre Oxydationsproducte. Ueber allotropische Varietäten des Magneteisenoxydes. Ueber 2 allotropische Varietäten des

Eisenoxyduls. 2) Oxyde des Mangan: Reduction des Mangandioxyds, pyrophorisches Manganoxydul bei 140°. Ueber das pyrophorische Mangan. — 3) Oxyde des Nickels: Reduction des Nickelsesquioxydes. Nickeloxydul; Nickelamalgam. 4) Oxyde des Chroms und des Kobalts. Chromamalgam. — Versuch zu einer Klassification der Metalle der Eisenfamilie.

Die Hauptresultate dieser Untersuchung sind folgende: 1) Die Metalle der Eisenfamilie gruppiren sich in folgender Ordnung: Chrom, Mangan, Eisen u. Nickel. 2) Wenn man ein Peroxyd durch Wasserstoff oder Kohlenoxyd reducirt, so erhält man bald je nach der Temperatur verschiedene intermediäre Oxyde zwischen dem Peroxyd und dem Producte, welches bei der betreffenden Reductionstemperatur in Wasserstoff oder Kohlenoxyd beständig ist. 3) Die auf diese Weise erhaltenen Oxyde haben im Allgemeinen andere Eigenschaften, als die auf anderem Wege dargestellten; unter anderem gelingt es, durch Reduction ein bei 140° pyrophorisches Manganoxydul und ein Nickeloxydul herzustellen, welches sich bei der Berührung mit der Luft bei gewöhnlicher Temperatur entzündet. 4) Es giebt 2 allotropische Modificationen des magnetischen Eisenoxydes und ebenso 2 allotropische Modificationen des Eisenoxyduls. 5) Durch Destillation der Amalgame kann man pyrophorisches Mangan und Chrom darstellen. 6) Die Einwirkung von Chlor, von Schwefelwasserstoff und von Sauerstoff auf das Chromsesquioxyd ist verschieden je nach dem das Oxyd vorher geglüht war oder nicht. (Vergl. S. 546). (Ann. Chim. Phys. [5] **21**. 199—255).

Clemens Zimmermann, Ueber *Zersetzungs- und Umwandelungsproducte des Uranylsulfides.* Nach Remelé hat das Uranylsulfid die Formel U_2O_2S. Durch längeres Auswaschen mit warmem Wasser wird es in Uranylhydroxyd übergeführt und durch Behandlung mit Schwefelammonium theilweise gelöst. Die Ursache hiervon liegt nach dem Vf. in dem Kohlensäuregehalte des Schwefelammoniums. In der Wärme zerfällt es ganz glatt in Uranyloxydul und Schwefel: $U_2O_2S = 2UO + S$. Wenn frisch gefälltes Uranylsulfid längere Zeit mit Schwefelammonium in Berührung bleibt, so erleidet es, wie bekannt, eine eigenthümliche Umwandelung, welche dahin geht, dass sich aus dem chocoladebraun gefärbten Sulfid unter gewissen Umständen zwei Körper, ein rother und ein schwarzer, bilden. Die vorliegende Arbeit des Vf's. beschäftigt sich mit dem Studium des Uranroths, wobei auch die schwarze Verbindung beobachtet wurde. (Lieb. Ann. **204**. 204—24. 28. Aug. [8. Juni.] München.)

Clemens Zimmermann, Ueber die *Reaction der Uranylsalze auf Curcumapapier.* Eine schwach sauer reagirende Lösung von 2 g Uranylnitrat in 80 ccm Wasser färbt Curcumapapier stark braun, gleich starke Lösungen von Uranylsulfat und -acetat, deutlich braun; 1 p. m.-Lösungen dieser Salze lassen die Reaction immer noch deutlich erkennen und das Nitrat giebt sogar noch bei einem Gehalte der Lösung von 0,1 p. m. eine bräunliche Färbung. Die Farbe liegt in der Mitte zwischen den durch Alkalien einerseits und Borsäure andererseits hervorgerufenen. Von der Reaction der ersteren unterscheidet sie sich durch ihr Auftreten in schwach sauer reagirender Lösung von der der letzteren dadurch, dass sie auf Zusatz von freien Mineralsäuren verschwindet, wie auch schon ein grösserer Ueberschuss von Essigsäure ihrem Auftreten entgegenwirkt; die braune Farbe geht ferner beim Betupfen mit verdünnter Natriumcarbonatlösung in eine violetschwarze über, welch' letztere durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wieder in die ursprüngliche gelbe Farbe des Curcumapapieres zurückgeführt wird, während die durch Borsäure hervorgerufene braunrothe Farbe nach der Vogel- und Ludwig'schen Angabe mit Natriumcarbonat betupft, blau bis schwarz wird, auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure aber wieder zurückkehrt. (Lieb. Ann. **204**. 224—25. 28. Aug. [8. Juni.] München.)

Philipp Braham, Ueber *schwefelsaures Silberoxyd.* Dieses Salz wurde in Form glänzender durchsichtiger Krystalle von bedeutendem Refractionsvermögen erhalten, indem er eine Platte reinen Silbers in reine concentrirte Schwefelsäure brachte und einige Tropfen conc. Salpetersäure zusetzte. In einigen Tagen hatte die Schwefelsäure eine dunkelpurpurrothe Farbe angenommen, wahrscheinlich infolge der Bildung von etwas Stickoxyd. Nach Ablauf von 2—3 Wochen bildeten sich lange Krystalle an der Oberfläche der Silberplatte, welche sich wieder lösten unter vollständiger Klärung der Flüssigkeit. Nach dieser Zeit bildeten sich glänzende Flecke auf dem Metalle, aus welchem regelmässige oktaëdrische Krystalle herauswuchsen, die Grösse derselben nahm mehrere Monate hindurch zu. (Chem. News **42**. 163. 24. Sept.)

Philipp Braham, Ueber *Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und einer S. Salpetersäure auf Quecksilber.* Hierbei bildeten sich in gewöhnlicher Temperatur Krystalle, welche wahrscheinlich schwefelsaures Quecksilberoxydul waren. (Chem. News **42**. 163. 24. September.)

R. Sydney Marsden, Ueber eine *neue Borkupferverbindung von der Formel* BCu. Amorphes Bor und Kupferspähne wurden schichtweise in einen Porcellantiegel gebracht, derselbe dann in einen Graphittiegel gesetzt, der Zwischenraum zwischen beiden mit Kohle gefüllt und das Ganze 3—4 Stunden über den Schmelzp. des Kupfers erhitzt. Nach der

Abkühlen fand man eine zusammengeschmolzene Masse, bedeckt von einem grauweissen Pulver, welches aus einer Borstickstoffverbindung bestand. Die Analyse des Metalles ergab die obige Formel. (Journ. Chem. Soc. **37**. 672—74. Oct.)

4. Organische Chemie.

C. Fahlberg, Ueber *α-Toluoldisulfosäure und deren Derivate.* In einer früheren Arbeit hat Vf. gezeigt, dass Toluolparasulfochlorid mit conc. rauchender Salpetersäure behandelt, α-Toluoldisulfosäure giebt, und dass dieselbe identisch ist mit denjenigen, welche Blomstrand auf anderem Wege gewonnen hat. Um die Stellung der beiden Sulfogruppen in dieser Säure und die Structur derselben festzustellen, ist die Untersuchung fortgesetzt worden. Der Vf. behandelte Toluolparasulfochlorid mit -paraorthosulfochlorid in gleicher Weise und kam zu folgendem Resultate: Beide geben dieselbe Toluoldisulfosäure, wenn sie bei Temperaturen nicht über 150° mit rauchender Schwefelsäure behandelt werden. Das daraus dargestellte Toluoldisulfimid liefert bei der Oxydation ein Sulfimid, woraus hervorgeht, dass die CH_3-Gruppe und eine SO_2NH_2-Gruppe zu einander in der Orthostellung sich befinden. Die relative Stellung der beiden Sulfogruppen wurde durch Bildung von Resorcin aus den Oxydationsproducten der Toluoldisulfosäure bestimmt, und hieraus ergab sich schliesslich, dass die 3 Gruppen zu einander die Stellungen 1, 2 und 4 haben. (Amer. Chem. Journ. **2**. 181—98. Juni. Baltimore, Hopkins Univ.)

Lyman B. Hall und **Ira Remsen**, Ueber *Mesitylenverbindungen.* Sulfaminmesitylensäure, Mesitylensulfimid und eine zweibasische Säure: $C_6H_2.CH_3SO_2NH_2(COOH)_2$. Structur der Oxydationsproducte des Mesitylensulfimids. (Amer. Chem. Journ. **2**. 130—43. Juni.)

Ad. Claus und **K. Elbs**, Zur *Kenntniss des Amarins.* Folgende Verbindungen wurden dargestellt: Amarinmethyljodid, Amarinbenzylchlorid, Methylamarinmethyljodid, Dimethylamarin, Benzylamarinbenzylchlorid, Dibenzylamarin. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1418—21. 26. [14.] Juli. Freiburg i. B.)

P. Alexejeff, Zur Geschichte der *Azoverbindungen.* (Z. rusk. chim. obsc. **12**. 177 bis 179. Mai. [28. Febr.] 1880. Kiew.)

F. Flawitzky, Ueber *einige Eigenschaften der Terpene.* Die gewöhnliche Annahme, wonach das linke Terpen des französischen Terpentinöls mit Salzsäure drei Verbindungen liefert: ein festes und ein flüssiges Monochlorhydrat und ein Dichlorhydrat, ist durch Riban's Untersuchungen fraglich geworden, indem er nachwies, dass das flüssige Monochlorhydrat, das beim Behandeln von linkem Terpen mit ClH-gas entsteht, Dichlorhydrat enthalte; letzteres giebt aber bekanntlich mit festem Monochlorhydrat eine Flüssigkeit. Auch Vf. bekam beim Sättigen linken Terpens (das sogar eine stärkere Drehung gab, somit reiner war, als jenes Riban's) etwas Dichlorhydrat. — Nach Berthelot liefert Terpen mit Salzsäure in essigsaurer Lösung ein Gemenge von festem Monochlorhydrat mit Dichlorhydrat, während in ätherischen und alkoholischen Lösungen Dichlorhydrat mit flüssigem Monochlorhydrat entsteht. Vf. erhielt dagegen in wasserfreier ätherischer Lösung sowohl wie in essigsaurer Lösung ein Gemenge von Dichlorhydrat mit festem Monochlorhydrat, letzteres als Hauptproduct; in alkoholischer Lösung wurde ausser Dichlorhydrat ein flüssiges Product erhalten von sehr schwachem optischen Drehungsvermögen, während das flüssige Monochlorhydrat nach Berthelot eine stärkere Drehung zeigt, als das verwendete Terpen. — Nach Berthelot hängt die Bildung des festen Mono- und des Dichlorhydrates davon ab, ob die Salzsäure direct auf das Terpen oder aber auf dessen Lösung wirkt. Nach des Vf. Versuchen hingegen beeinflusst das Resultat in dieser Hinsicht vornehmlich die Natur des Lösungsmittels. In Schwefelkohlenstoff-Lösungen giebt das Terpen gerade so wie bei directer Behandlung Monochlorhydrat, in essigsaurer und ätherischer Lösung als Hauptproduct Monochlorhydrat mit ziemlicher Beimengung von Dichlorhydrat, und in alkoholischer Lösung endlich Dichlorhydrat ohne merkliche Antheile von Monochlorhydrat. In alkoholischer Lösung entsteht somit dasselbe Product wie mit wässriger Salzsäure. Vf. nimmt diesen Resultaten zufolge bei der Bildung des Dichlorhydrates Hydratation an. — Das Monochlorhydrat vermag angeblich bei weiterer Behandlung mit Salzsäure nicht in Dichlorhydrat überzugehen. Vf. fand diese Angabe beim rechten Terpen des russischen Terpentinöls bestätigt, ja er fand, dass es auch Brom nicht aufzunehmen vermag. Das Mono- und Dichlorhydrat scheinen somit ganz eigenartige Verbindungen zu sein, die in keinem näheren Zusammenhange mit einander stehen, letzteres speciell das Product einer complicirten Umlagerung, ersteres dagegen ein directes einfaches Derivat des Terpens. Deville zeigte, dass aus Terpinhydrat mit Salzsäure Dichlorhydrat entsteht; Vf. erhielt umgekehrt aus dem Dichlorhydrat durch andauernde Behandlung mit verdünntem Alkohol: Terpentinhydrat, beide stehen somit in nahem Zusammenhange. Dieser nahe Zusammenhang erhellt auch aus der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure, welche Terpinhydrat liefert. Vf. fand, dass auch alkoholische Lösungen von JH, H_2SO_4, H_3PO_4 und von HNO_3 Terpinhydrat liefern und gelangt zu dem Schlusse, dass das Entstehen von Dichlorhydrat oder Terpinhydrat einzig von der Stärke der Salzsäurelösung abhängt: verdünnte Lösungen geben Terpin-

hydrat. — Bei der Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure auf ein Terpen α_D = — 3.' erhielt Vf. einen Körper, $C_{10}H_{18}O$—$[\alpha]_D$ = — 56,2° („*linkes Terpenhydrat*"), der in alkoholischer Schwefelsäure löslich ist, beim Verdünnen der Lösung mit Wasser jedoch Terpenhydrat herausfallen lässt. Mit gasfreiem HCl behandelt, geht das linke Terpenhydrat in optisch inactives Dichlorhydrat über. Um die Natur des linken Terpenhydrates festzustellen, liess Vf. darauf Essigsäureanhydrid einwirken, das eine völlige Umwandlung herbeiführte. Unter den Producten wurde ein *neues linkes Terpen*, Vf. nennt es „linkes Isoterpen", erhalten, dessen Siedep. über 175° liegt: sein Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ = — 61, während das reinste Terpen, das Vf. aus französischem Terpentinöl erhielt, nur $[\alpha]_D$ = — 43,4° zeigt. Ausser dem linken Isoterpen wurde bei der erwähnten Behandlung des linken Terpenhydrates mit Essigsäureanhydrid ein Körper erhalten, dessen Reindarstellung zwar der Zersetzbarkeit halber beim Destilliren nicht gelang, dessen Zusammensetzung aber jener des essigsauren Aethers nahe steht, so zwar, dass das linke Terpenhydrat alkoholischer Natur zu sein scheint. Das linke Isoterpen nimmt grosse Mengen HCl-Gas auf, ohne dabei zu erstarren, bis es sich in Dichlorhydrat umgewandelt hat. Diese Umwandlung scheint jedoch nicht in einer einfachen Addition der Salzsäure zu bestehen, sondern es spielt sich vielmehr dabei eine Hydratation ab, bei der Isomerisation möglich ist. Diese Isomerisation scheint aller Wahrscheinlichkeit nach auch bei der Umwandlung des linken Terpenhydrates stattzufinden; in beiden Fällen entsteht aus optisch activen Körpern ein inactives Dichlorhydrat. — Das linke Isoterpen stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von Deville entdeckten linken Terpen des Elemi (essence d'élémi) überein, das dem rechten Terpen des Citronenöles optisch symmetrisch ist, ebenfalls über 170° siedet und ebenso wie das linke Isoterpen des Vf. mit HCl direct ein Dichlorhydrat liefert. Das linke Isoterpen muss in eine Reihe mit dem Elemiterpen gestellt werden, das rechte Terpen des russischen Terebentens aber, das sich gegen alkoholische Säuren verhält wie das linke Terpen des französischen Terebentens, mehr ein rechtes Isoterpen geben mit den Eigenschaften des Terpens des Citronenöls. Nach des Vfs. Meinung kann man erwarten, dass sich die Isoterpene der Terpentinöle als identisch erweisen werden mit vielen — wenn nicht mit allen — natürlichen Terpenen, als deren Repräsentanten das Elemi- und Citronenölterpen dienen können, d. h. Vf. hält es für möglich, dass sie aus den Terpenen der Terpentinöle entstehen durch Zu- und Austritt von Wasser.

Beim Zersetzen der Terpenlösung in alkoholischer Schwefelsäure durch Wasser wurde, wie oben bemerkt, zugleich mit dem linken Terpenhydrat ein in alkoholischer Schwefelsäure unlösliches Product erhalten. Dieses Product enthält unzweifelhaft Isoterpen, und die Reaction des Terpens mit alkoholischer Schwefelsäure besteht alsdann in der Bildung einer Terpenschwefelsäure, die beim Zersetzen durch Wasser ein Hydrat und einen Kohlenwassertoff liefert, analog wie die Amylenschwefelsäure. (Z. russ. chim. obsc. **12**. 56-61. Febr. 1880. [22. Dec. 1879.] Kasan; C.-Bl. 1880. 133.)

R. T. Plimpton, Ueber die *Einwirkung von Ammoniak u. Aminen auf Naphtochinon*. (Journ. Chem. Soc. **37**, 633—45; Sept.; C.-Bl. 1879. 661.)

Francis R. Japp und **Edgar Wilcock**, Ueber die *Einwirkung von Benzaldehyd auf Phenanthrenchinon*. (Journ. Chem. Soc. **37**. 661—72. Oct.)

Emanuele Paternò, Ueber die *Bestandtheile von Stereocaulon vesuvianum*. Vor einiger Zeit hat Coppola aus dieser Flechte eine Säure extrahirt von der er angiebt, dass sie in ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten mit der Bernsteinsäure übereinstimmt. Der Vf., welcher sich ebenfalls früher mit der Untersuchung dieser Pflanze beschäftigt hat, fand Gelegenheit, seine Untersuchung von neuem aufzunehmen. Es wurden 950 g der Flechte mit Aether extrahirt und dadurch ca. 4 g einer krystallinischen, festen weissen Substanz erhalten, während Coppola aus 2 kg ca. 2 g der Säure erhielt, die er als Bernsteinsäure ansah. Nachdem das Product durch Umkrystallisiren aus Chloroform gehörig gereinigt war, erwies es sich seinem Schmelzpunkte, seinem Ansehen, seiner Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln und seinem Verhalten zu Hypochlorit nach als völlig übereinstimmend mit der *Atranorsäure*, welche der Vf. und Oglialoro zuerst aus Lecanora atra erhielten und später auch in anderen Flechten wieder aufgefunden haben. Ebenso stimmte auch die Zusammensetzung beider überein, denn die Analyse ergab: 60,60 C und 4,92 H während die Formel der Atranorsäure, $C_{19}H_{18}O_8$, 60,96 C und 4,81 H verlangt. Das abweichende Resultat von Coppola glaubt Vf. vorläufig vielleicht dadurch erklären zu können, dass sich die Bernsteinsäure neben der Atranorsäure in Stereocaulon vesuvianum an eine Base gebunden findet, so dass sie durch Aether nicht extrahirbar ist, allein hierdurch würde sich noch nicht die Thatsache erklären, dass der Hauptbestandtheil der Flechte der Beobachtung Coppola's entgangen ist. Man könnte vielleicht auch annehmen, dass die Bernsteinsäure ein Zersetzungsproduct der Atranorsäure sei, allein dem widersprechen die von dem Vf. gemachten Erfahrungen, welche zeigen, dass durch Einwirkung von Barytwasser eine von der Bernsteinsäure ganz verschiedene Substanz erhalten wird. Hierüber wird der Vf. später berichten. (Gazz. Chim. Ital. **10**. 157—58.)

A. C. Oudemans, *Untersuchungen über das Conquinamin*. Der Vf. fand die Zusam-

mensetsung dieses sehr seltenen Alkaloids entsprechend der Formel $C_{19}H_{24}N_2O_2$,JH. Er bestimmte die Löslichkeit und das spec. Drehungsvermögen desselben. (Arch. néerl. **15.** 155—84; Beibl. **4.** 617—18. Sept.)

E. Harnack und **H. Meyer**, *Untersuchungen über die Alkaloide der Jaborandiblätter.* Die Untersuchungen der Vf. haben festgestellt, dass neben dem Pilocarpin ein Alkaloid existirt, welches leicht aus dem ersteren entsteht und sich in vielen käuflichen Pilocarpinpräparaten findet, in seiner Wirkung aber mit dem Atropin vollkommen übereinstimmt, in dieser Hinsicht sich also von dem Pilocarpin, das dem Nicotin analog wirkt, unterscheidet. Die Constatirung der Gegenwart dieses neu entdeckten Alkaloids, welches die Vf. vorschlagen, Jaborin zu nennen, in den Pilocarpinpräparaten geschieht am sichersten durch den physiologischen Versuch, gute chemische Reactionen auf dasselbe waren nicht aufzufinden. *Jaborin* vermöge seiner atropinartigen Wirkung lähmt schon in äusserst kleinen Mengen die Hemmungsapparate des Herzens. Durch die Auffindung dieses Alkaloids und den Nachweis, dass dasselbe aus Pilocarpin durch Behandeln desselben mit verdünnten Säuren entsteht, erklären sich auch die so verschiedenen Angaben in der Literatur über die Wirkung der Pilocarpinpräparate: theilte doch Langley mit, dass er bei Anwendung von Jaborandiextract eine Reizung der Vagusendigungen des Froschherzens, bei Anwendung des Pilocarpins eine Lähmung derselben beobachtet habe.

Von der Richtigkeit dieser Beobachtung Langley's konnten sich die Vff. wiederholt überzeugen: das im Handel vorkommende Extractum Jaborandi fluid. erwies sich seiner Wirkung nach als jaborinfrei, ebenso eine aus den Blättern hergestellte Extractlösung, bei dem Versuche jedoch, Pilocarpin daraus darzustellen, zeigte sich, dass nach dem Eindampfen der alkoholischen und sauren Extractlösungen sich bereits eine nachweisbare Menge Jaborin gebildet hatte. Fällt man nun mit einem Alkaloidreagenz, z. B. Phosphorwolframsäure aus (Pharm. C.-H. **20.** 434), so fällt das Jaborin mit und verunreinigt das aus dem Niederschlag gewonnene Alkaloid, wie dies bei den meisten käuflichen Pilocarpinpräparaten der Fall ist, die oft nicht geringe Mengen Jaborin enthalten, dadurch aber die so verschiedenen Wirkungen zeigen. Eine Formel für das Jaborin aufzustellen, vermochten die Vff. nicht, da ganz reines Jaborin, weil dasselbe nicht krystallisirt, äusserst schwierig darzustellen ist, doch liess sich constatiren, dass dasselbe eine sehr starke Base ist, die sich vom Pilocarpin namentlich durch die Schwerlöslichkeit in Wasser und leichtere Löslichkeit in Aether unterscheidet. Seine Salze lösen sich in Wasser und Alkohol leicht auf und krystallisiren nicht.

Gleichzeitig wurde noch die Zusammensetzung des *Pilocarpins* genau festgestellt, dieselbe entspricht der Formel, $C_{11}H_{16}N_2O_2$ — also abweichend von der Poehl'schen Formel, Pharm. C.-H. **20.** 422. Das Pilocarpin könnte demnach als einfaches Methylsubstitutionsproduct des Nicotins, in welchem 2 Atome H durch ebenso viele HO-Gruppen ersetzt sind, angesehen werden, denn

$$C_{10}H_{11}(CH_3)(HO)_2N_2 = C_{11}H_{16}N_2O_2$$

der experimentelle Beweis hierfür konnte aber nicht erbracht werden. (Lieb. Ann. **204.** 67; Pharm. C.-H. **21.** 367—68.)

P. Albertoni, *Wirkung und Zusammensetzung des Jaborandi.* Vf. stellte eine grössere Reihe von Versuchen, sowohl an Thieren als an Menschen an und gelangte zu folgenden Schlüssen: 1. Die Wirkung des reinen Pilocarpins ist verschieden von der der Pilocarpinsalze. — 2. Die Wirkung der Pilocarpinsalze ist eine rein myotische. — 3. Die Wirkung des reinen Pilocarpins ist eine zweifache, die Intensität der ersteren prävalirt über die der letzteren. — Wirkt reines Pilocarpin aufs Auge, so wird dessen Reizeinwirkung, welche sich auf zwei Nervengattungen des Auges erstreckt, zuerst von jenem als dem rascher erregbaren beantwortet, daher man Myosis- und Accommodationskrampf eintreten sieht. Wird nun im weiteren Verlauf der Wirkung der Sympathicus mit seiner langsameren aber länger anhaltenden Erregung in die Action getrieben, so schwindet zwar die Myosis, und es stellt sich Mydriasis ein, allein der Accomodationskrampf dauert fort, deswegen, weil kein Antagonist des Accommodationsmuskels existirt, ein solcher demnach bei Sympathicusreizung auch nicht dem Accommodationskrampf entgegen wirken kann; wohl aber kann dies bezüglich der Hirnmuskulatur geschehen, in welcher der Dilatator vom Sympathicus innervirt wird. — 4. Das reine Pilocarpin enthält demnach zwei verschiedene wirksame Principe, deren isolirte Darstellung zwar schon versucht, aber vorläufig aus verschiedenen Gründen noch nicht gelungen ist. (Vgl. oben: Harnack und Hans Meyer). Daher kommt es, dass die myotische Wirkung der Pilocarpinsalze eine viel bedeutendere ist, als jene des reinen Pilocarpin, weil selbe in letzterem durch die gleichzeitig vorhandene mydriatische Einwirkung abgeschwächt wird. — 5. Die Wirkung des Pilocarpins sowohl als die seiner Salze tritt durch Reizung der peripheren Endausbreitung der Irisnerven ein, und zwar erregt das myotische Princip nur die Endausbreitungen des Oculo motorius, während das mydriatische jene des Sympathicus erregt. Die Pilocarpin-Myosis entsteht demnach nicht durch Lähmung des Sympathicus. (Arch. f. experim. Pathol. **11.** Arch. Pharm. [3.] **17.** 224—25. Sept.)

A. Danilevski, Ueber *Eiweisskörper*. (Z. rusk. chim. obsc. **12**. 106—128 u. 158—77 März und April 1880.)

M. M. Pattison Muir, Ueber das *ätherische Salbeiöl*. (Journ. Chem. Soc. **37**. 67.. bis 691; C.-Bl. 1880. 450.)

7. Analytische Chemie.

W. N. Hartley, *Prüfung der Terpene auf Cymol mittels des ultravioletten Spectrums*. (Journ. Chem. Soc. **37**. 676—78. Oct.)

A. D. Tschirikoff, Ueber die *Methoden der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung in Steinkohlen*. (Z. rusk. chim. obsc. **12**. 70—74. Febr. 1880.)

A. D. Tschirikoff, Ueber die *Methoden der Wasserbestimmung in Steinkohlen*. (Z. rusk. chim. obsc. **12**. 75—76. Febr. 1880.)

S. W. Johnson und **F. H. Jenkins**, *Bestimmung des Stickstoffes als Gas*. Die Verbrennungsröhre ist 2'4" lang, das hintere Ende ist schräg nach unten umgebogen und zu geschmolzen. In dasselbe werden 3—4 g chlorsaures Kali gebracht und darauf ein Asbestpfropfen gesetzt. Im hinteren, nicht umgebogenen Ende der Röhre liegt zunächst 30 cm lang die Mischung der Substanz mit Kupferoxyd, darauf folgen 8 cm Kupferoxyd; dann ein Asbestpfropfen, 12 cm metallisches Kupfer, ein dritter Asbestpfropfen, abermals 8 cm Kupferoxyd, ein vierter Asbestpfropfen und zuletzt 3 cm Natriumdicarbonat. Der noch übrige Theil der Röhre wird lose mit Asbest ausgestopft. Zum Auspumpen der Röhre bedient sich Vf. einer Sprengelpumpe und zur Auffangung des Stickstoffes einer Azotometerröhre, die eine Modification der von Schiff (Journ. Amer. Chim. **7**. 436) beschriebenen ist. Beide Apparate sollen auf der nächsten Figurentafel abgebildet werden. (Amer. Chem. Journ. **2**. 27—34. April; Connect. Agric. Exp. Stat.)

R. Warington und **W. A. Peake**, Ueber die *Bestimmung des Kohlenstoffes im Boden*. (Journ. Chem. Soc. **37**. 617—25. Sept.; C.-Bl. 1880. 537.)

O. Dumreicher, Zur *Bestimmung des Stickoxyduls*. Vf. bestätigt die Angabe Bunsen's (Gasometrische Methoden S. 60), dass Stickstoffoxydul durch Verbrennung mit Wasserstoff im Eudiometer bestimmt werden kann. Er fand z. B.

	Vol.	Druck	Temp.	Reducirtes Vol.
Stickoxydulgas feucht	216,20	0,3113	21,3	58,664 = a
Nach Zugabe von H	399,17	0,4958	21,2	176,73 = b
Nach der Verbrennung	320,57	0,4167	21,2	118,43 = c

Daraus ergeben sich folgende Rechnungselemente:

$$\left.\begin{array}{lll} a = V = 58{,}664 & \text{oder} = 1{,}000 \\ b - c = Vc = 58{,}30 & \text{oder} = 0{,}9938 \end{array}\right\} V = 1 \text{ gesetzt.}$$

Das spec. Gewicht des Stickstoffoxyduls wurde bei 10° zu 1,52638, bei 100° zu 1,52396 gefunden, so dass erst in höheren Temperaturen die theoretische Dichte von 1,52327 beobachtet wird. (Pol. J. **238**. 184. Mitte Oct.)

Alex. E. Haswell, *Zur quantitativen Bestimmung des Phosphors und Siliciums in Eisen und Stahl* Die Methode beruht auf der vollständigen Fällbarkeit der Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammon in einer mit Salpetersäure stark angesäuerten Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd und Wägen der nach bekannter Methode zu erhaltenden pyrophosphorsauren Magnesia. Die Eisen- oder Stahlspäne werden zu dem Zwecke mit einer ungefähr 7 procent. Lösung von Kupferchlorid-Chlorammonium in gut verkorktem und zur Abkühlung in kaltem Wasser einzustellendem, der Flüssigkeitsmenge entsprechend grossem Kolben unter wiederholtem Aufschütteln durch etwa 12 Stunden digerirt. Bei Anwendung concentrirterer Lösungen und ohne Einkühlen, bei welcher allerdings die Auflösung der Späne viel rascher erfolgt, wurde stets Entwickelung übelriechender Gase, Kohlenwasserstoffe, möglicher Weise Phosphorwasserstoff und Kieselwasserstoff, deren Nachweisung und Bestimmung einer späteren Arbeit vorbehalten wird, bemerkt, was offenbar auf parallel laufende Reactionen deutet, welche Verluste an den quantitativ zu ermittelnden negativen Bestandtheilen des Eisens veranlassen müssen.

Nach erfolgter Reaction wird die Lösung von Eisenchlorür, welche bei Anwendung der stöchiometrisch berechneten Menge des Kupferdoppelsalzes nahezu von Kupfer frei ist, vorsichtig vom Rückstande abgegossen und derselbe, der ausser dem schwammförmig ausgeschiedenen Kupfer sämmtliche negative Elemente des Eisens (Kohlenstoff, Silicium, Schwefel und Phosphor) an Eisen gebunden enthält, wiederholt mit destillirtem Wasser gewaschen. Die mehr oder weniger trüben Waschwasser werden zur Vorsicht, da sie möglicher Weise von den zu bestimmenden Bestandtheilen suspendirt enthalten, filtrirt und das getrocknete Filter eingeäschert. Der Rückstand im Kolben wird durch allmäligen Zusatz von conc. Salpetersäure und schliessliches Erwärmen oxydirt und nach beendeter Reaction in eine Schale gespült. Nachdem obige Filterasche hinzugebracht wurde, wird in

LEIPZIG. PROSPECT. NOVBR. 1880.

HANDBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

D$^{R.}$ F. BEILSTEIN

PROFESSOR DER CHEMIE AM TECHNOLOGISCHEN INSTITUTE ZU ST. PETERSBURG.

IN EINEM BANDE.

Erste Lieferung. Lex. 8°. Preis Drei Mark.

—— Verlag von **Leopold Voss** in **Leipzig.** ——

Je massenhafter das Material der organischen Chemie unausgesetzt sich anhäuft, um so dringender macht sich das Bedürfniss nach einem Werke geltend, in welchem dieses Material geordnet und gesichtet zusammengefasst ist. Die einst klassischen Werke von GERHARDT und GMELIN haben längst aufgehört, das Nachschlagebuch der Chemiker zu sein. Neuere Angaben finden sich nur in den häufiger erscheinenden, kurzen, zum Theil allerdings vortrefflichen Lehrbüchern der organischen Chemie, denen es aber hauptsächlich darum zu thun ist, Anfänger in das Gebiet der Wissenschaft einzuführen, und welche daher bloſs eine sehr beschränkte Auswahl des thatsächlich Ermittelten bieten.

Das vorliegende Handbuch ist nun dazu bestimmt, dem allseitig gefühlten Wunsche nach einem ausführlichen Compendium zu entsprechen. Dasselbe enthält die Beschreibung sämmtlicher organischen Verbindungen mit vollständigem Litteraturnachweise. Um das kolossale Material möglichst übersichtlich zu gruppiren sind die Verbindungen nach homologen Reihen geordnet, isomere Körper thunlichst

zusammen abgehandelt, alle weniger erforschten Verbindungen in alphabetischer Reihenfolge beschrieben.

Von einer erschöpfenden Charakteristik aller Verbindungen musste abgesehen werden: flüchtige und oberflächliche Angaben über das Verhalten der Körper sind weggelassen. Alles was aber zu einer genauen Kenntniss der Substanzen beiträgt, wie Schmelz- und Siedepunkt, specifisches Gewicht, Löslichkeit u. s. w., sowie alle genauer untersuchten Umwandlungen und Reaktionen der Körper sind vollständig wiedergegeben. Ebenso sind sämmtliche Salze der Säuren und Basen aufgeführt, wie denn überhaupt der Verfasser es sich zur Aufgabe gemacht hat, keine **analysirte** organische Verbindung zu übergehen. Wo die Beschreibung eines Salzes fehlt, weist ein dem Text eingefügtes Citat auf die Original-Abhandlung. — Auch die Darstellungsmethoden der Körper sind nach Gebühr berücksichtigt. Um das Volumen des Werkes nicht allzusehr anschwellen zu lassen, ist ein compendiöser Druck gewählt und einzelne Kapitel — wie Darstellungsmethoden und Salze — mit kleinerer Schrift gesetzt worden. Dadurch erscheint nicht bloſs die Uebersichtlichkeit des Ganzen erhöht, sondern das Werk ist auch Anfängern zugänglich gemacht. Das angewandte System ist vorzüglich geeignet zur Einführung in die Wissenschaft, und die jeder Körpergruppe vorangeschickten Einleitungen erleichtern das Studium.

Obgleich seit Jahren mit der Ausarbeitung dieses Buches beschäftigt, hat sich der Verfasser zur Veröffentlichung desselben doch erst entschlossen, nachdem das Manuscript soweit vorgerückt war, dass der Druck des Werkes nunmehr ohne Unterbrechung erfolgen kann. Dasselbe wird in etwa 12 Lieferungen von je 10 Bogen erscheinen, die so rasch auf einander folgen sollen — alle 5 bis 6 Wochen — als es die technische Herstellung und die wiederholte, mühsame Correctur gestatten.

Durch den sehr niedrig gestellten Preis — Drei Mark für die Lieferung — hofft die Verlagshandlung das Werk den weitesten Kreisen zugänglich zu machen.

Leipzig, im October 1880.

LEOPOLD VOSS.

LEIPZIG. **PROSPECT.** NOVBR. 1880.

DIE PRAXIS

DES

NAHRUNGSMITTEL-CHEMIKERS.

ANLEITUNG ZUR UNTERSUCHUNG

VON

NAHRUNGSMITTELN UND GEBRAUCHSGEGENSTÄNDEN

SOWIE FÜR HYGIENISCHE ZWECKE.

FÜR APOTHEKER UND GESUNDHEITSBEAMTE

VON

DR. FRITZ ELSNER.

Mit zweiundsiebzig in den Text gedruckten Holzschnitten.

Preis Vier Mark.

Verlag von **Leopold Voss** in **Leipzig.**

Der Verfasser, welcher sowohl als Sachverständiger für die Königl. Staatsanwaltschaft und als Polizei-Chemiker im Bezirke der Königl. Amtshauptmannschaft Leipzig, wie auch als Fabriks- und Handels-Chemiker fungirt, widmet diese Anleitung vorzugsweise seinen speciellen Fachgenossen, den Apothekern. Derselbe ist von der Ueberzeugung durchdrungen, dass der Staat, welcher bis jetzt nur die Qualifikation zur Ausführung von forensischen Untersuchungen vom Apotheker gefordert hat, gar bald seine Ansprüche erweitern und auf das Gebiet der Hygiene, der Nahrungsmittel und Gebrauchsgegenstände erstrecken werde. Die vorliegende Anleitung bezweckt, auf das neue Stadium vorzubereiten. Sie soll denjenigen Pharmaceuten, welche das Staatsexamen absolvirt haben, eine Richtschnur für ihre weitere Ausbildung, ein Führer bei ihren ferneren Arbeiten sein; sie wird aber auch denen manches Neue bieten, welche mit diesem modernen Zweige der analytischen Chemie bereits näher vertraut geworden sind. Aus der Praxis heraus für die Praxis geschrieben, hat es der Verfasser nicht verschmäht, Winke und Rathschläge in den Text mit einfliefsen zu lassen, die mehr für das Leben, als für die Wissenschaft bestimmt sind; der Werth derselben wird sich aus deren Anwendung ergeben. Umstehendes Inhaltsverzeichniss soll die Reichhaltigkeit des in möglichster Kürze behandelten Stoffes veranschaulichen.

LEIPZIG, November 1880.

LEOPOLD VOSS.

INHALT.

	Seite
Einleitung.	
Wer soll Nahrungsmittel-Chemiker sein?	1
Die Stellung des Nahrungsmittel-Chemikers dem Gerichte, der Polizei und dem Publikum gegenüber	4
Die persönliche Sicherheit des Nahrungsmittel-Chemikers	7
Von der Garantie	12
Ueber die Methode	13
Untersuchung von Nahrungsmitteln.	
Fleisch	16
Fleischconserven	20
Fett	25
Milch	28
Condensirte Milch	41
Rahm	42
Butter	42
Kunstbutter (Oleo-Margarine)	48
Schmalzbutter	49
Käse	50
Mehl	51
Backwaaren	64
Bier	69
Hopfen	87
Hefe	88
Wein	89
Spirituosen (Rum, Arrac, Cognac)	104
Essig	107
Zucker, Zuckerwaaren, Fruchtsäfte, Honig	109
Kaffe	112
Thee	118
Cacao	120
Chocolade	123
Gewürze	128
Zimmt	129
Gewürznelken	131
Nelkenpfeffer	132
Pfeffer	133
Paprika	134
Muskatblüthe	135
Safran	135
Cardamom	136
Ingwer	136
Vanille	137
Chemische Prüfung der Gewürze	138
Untersuchung von Gebrauchsgegenständen.	
Petroleum	141
Seife	145
Gespinnstfasern, Gewebe	146
Papier	149
Tapeten, Wandputz, Geschirre	150
Hygienische Untersuchungen.	
Luft	151
Wasser	159
Boden	169
Ueber die Einrichtung des Laboratoriums	171
Zur Taxfrage und Honorar-Tarif	174

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

Wasserbade zur Abscheidung der Kieselsäure eingedampft. Nach dem Eintrocknen wird unter Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmassregeln die kohlehaltige Kieselsäure abfiltrirt und zur weiteren Reindarstellung und Bestimmung mit kohlensaurem Kalinatron im Platintiegel geschmolzen und abermals auf bekannte Weise mittels Salpetersäure ausgeschieden, filtrirt und als anhydrische Kieselsäure gewogen. Im Filtrate wird etwa hier vorhandene Phosphorsäure mittels molybdänsaurem Ammon gefällt und die Fällung auf dasselbe Filter der aus dem ersten Filtrate gefällten und filtrirten Phosphorsäure gebracht. Das tiefblaue Filtrat der kohlehaltigen Kieselsäure, welches die Hauptmasse der Phosphorsäure neben salpetersaurem Kupferoxyde enthält und das bei Anwendung von etwa 10 g Stahlspänen 200—300 ccm beträgt, wird mit molybdänsaurem Ammon im Ueberschusse versetzt und auf dem Wasserbade durch längere Zeit erwärmt, wobei sämmtliche Phosphorsäure vollständig als phosphormolybdänsaures Ammon ausgefallt wird. Zu bemerken ist, dass bei Anwendung der nach Lipowitz mittels weinsaurem Ammon bereiteten Lösung der Molybdänsäure die Phosphorsäure neben Kupfer gar nicht oder nur unvollständig gefällt wird. Die nun erhaltene Fällung der Phosphorsäure wird auf bekannte Weise in die der phosphorsauren Ammon-Magnesia umgewandelt und als Magnesiapyrophosphat gewogen. (Oesterr. Z. **28**. 481—82. 25. Sept. Wien.)

Beiträge zur Photochemie des Bromsilbers,

von

Joseph Maria Eder.

(Schluss.)

Die Erhöhung der Temperatur bei der Darstellung der Gelatine-Emulsion erwies sich für die Lichtempfindlichkeit sehr günstig. Dabei betrachte ich namentlich unsere Versuche für belangreich, welche mit Gummi-Emulsionen angestellt wurden. Dieselben waren einerseits kalt, andererseits bei 30 bis 40° C. durch 6 Tage digerirt und kurz vor dem Gebrauche mit Gelatine versetzt und mit kaltem Wasser gewaschen worden. Die warm digerirte war empfindlicher und liess weniger viel rothes Licht durchfallen als die kalt gestandene. Bei 12 bis 15° C. ist nach mehreren Wochen die Zunahme der Empfindlichkeit kaum merklich; sie scheint nur äusserst langsam vor sich zu gehen. Bei einer Gelatine-Emulsion erwies sich kurzes (2 bis 5 stündiges Erhitzen auf 60° C. besser als ebenso kurzes Erwärmen auf 30—46° C., aber nicht unter allen Umständen so gut wie 5 bis 7 tägiges Digeriren bei letzterer Temperatur. Ueber die Möglichkeit einer freiwilligen Zersetzung siehe sub X.

Die Umwandelung der fein zertheilten pulverigen Modification in die fein zertheilte körnige, sowie die Steigerung der Lichtempfindlichkeit mit verlängerter Digestion wird durch die Gegenwart von viel löslichem Bromid verzögert. Deshalb soll das Bromid nicht über folgendes Verhältniss vermehrt werden: 24 Thle. Bromkalium auf 30 Silbernitrat, an welchem Verhältnisse Tóth und ich festhalten, oder 7 Thle. Bromammonium auf 11 Thle. Silbernitrat nach Benett. Mit mehr Bromkali erfolgt die moleculare Umwandlung zu langsam, mit erheblich geringeren Mengen erfolgt leicht Zersetzung (sub X).

Bei diesen Processen dürfte das Lösungsvermögen des Wassers für Bromsilber eine Rolle spielen. Einerseits geht die Bildung von Concrementen (körnigem Bromsilber) in Lösungsmitteln rascher vor sich und gerade mit der Bildung der gröberen Partikelchen wächst ja die Empfindlichkeit der Bromsilber-Gelatine. Mit dem Digeriren in der Wärme löst sich auch mehr Bromsilber in dem Wasser auf und zum Theile mag die damit verbundene Steigerung der Lichtempfindlichkeit von der Anwesenheit von geringen Mengen gelösten Bromsilbers herrühren.

III. Einfluss von fremden Substanzen auf das photochemische Verhalten des Bromsilbers. Freies Chlor, Brom und Jod zerstören sowohl in wässeriger Lösung als in Gasform die Lichtempfindlichkeit einer jeden Art des Bromsilbers, wenn ich diese Substanzen vor der Belichtung einwirken liess; nach dem Belichten zerstören diese Substanzen das schon entstandene latente Lichtbild, welches sich dann nicht mehr hervorrufen lässt. Ganz ähnliches beobachtete ich bei der salpetrigen Säure, deren schädliche Wirkung auf Bromsilber schon Abney angegeben hatte. Salpetersäure, wenn auch nur in kleiner Menge dem Bromsilber anhaftend, verzögert die Zersetzung im Lichte; als das Bromsilber bei einem Versuche nur 0,1 p. c. Salpetersäure enthielt, so sank dessen Lichtempfindlichkeit auf ungefähr $^4/_5$ der ursprünglichen Empfindlichkeit; conc. Salpetersäure wirkt ähnlich heftig wie Chlorwasser. Enthält das Bromsilber Chlor- oder Bromwasserstoffsäure, oder ein wenig Schwefelsäure, so nimmt es das latente Lichtbild langsamer auf, jedoch wirken diese Säuren bei Weitem nicht so schädlich als oxydirende Substanzen; in demselben Sinne wirken organische Substanzen wie Essigsäure, Citronensäure, aber deren Effect ist so gering, dass er nicht störend auftritt. Diese Resultate fand ich für Bromsilber, welches mit überschüssigem löslichem Bromid, als auch für solches mit überschüssigem Silbernitrate, insofern letzteres nicht durch die Säuren zersetzt wird. Die saure Reaction des Bromsilbers verlangsamt also dessen photochemische Zersetzung.

Perchloride (Eisenchlorid, Kupferchlorid) zerstören das latente Lichtbild gänzlich. Monobromide (Bromkalium, Bromammonium) verzögern den photochemischen Process (s. o.); Monochloride (Chlornatrium) wirken ähnlich, jedoch in noch geringerem Grade, da erst ein Gehalt von 6—20 p. c. merklich verzögernd wirkt. Alkalien beschleunigen die Lichtwirkung; ich beobachtete nach dem Zusatze von kohlensaurem Natron, kohlensaurem Ammon, Ammoniak, Aetzkali zur Emulsion oder nach dem Baden der Platten in diesen Lösungen eine Zunahme der Lichtempfindlichkeit bis auf's Doppelte. Behandelt man eine Bromsilber-Gelatine-Emulsion mit 1—2 p. c. Ammoniak und digerirt in der Wärme, so vergrössert sich nach meinen Beobachtungen das Korn des Bromsilbers, die Empfindlichkeit steigt zugleich auf das Doppelte; bei einer längeren (12—24 stündigen) Digestion mit Ammoniak aber zersetzt sich das Bromsilber partiell, was sich dadurch documentirt, dass es auch bei Lichtabschluss rasch vom Kalium-Ferrooxalat (und nicht erst nach vorhergegangener Belichtung) reducirt wird.

Monckhoven (Photogr. Correspond. 1879) hatte zuerst den Zusatz von Ammoniak bei der Herstellung von Bromsilber-Gelatine-Emulsionen eingeführt, und angenommen, dass dadurch die fein zertheilte pulverige Modification in die körnige übergehe, und deshalb die Empfindlichkeit steige. Ich halte diese Annahme wohl zum Theile für zur Erklärung ausreichend, da Ammoniak thatsächlich die moleculare Veränderung beschleunigt. Ammoniak wirkt aber auch nach kurzer Einwirkung in der Kälte beschleunigend, ohne dass ich eine moleculare Veränderung in der Bromsilberschicht bemerken konnte, ferner hat das kohlensaure Natron eine ähnliche momentane Wirkung in der Kälte, und bewirkt keine viel raschere Molecularveränderung in der Wärme als Digeriren mit warmem Wasser allein. Die Umwandlung desjenigen Bromsilbers, welches rothes Licht durchlässt, in jene Modification, welche violettes durchlässt, geschieht mit $1^3/_4$ p. c. Ammoniak in der Gelatine-Emulsion bei 35—40° C. in 1 bis 2 Stunden; dauert aber bei der Anwesenheit von sehr viel löslichem Bromid mitunter 6—8 Stunden. Eine schon mehrere Tage in der Wärme digerirte Emulsion ist in $^1/_4$ bis 1 Stunde umgesetzt. Erhöhung

der Temperatur über 50° C. beschleunigt die moleculare Umwandlung sehr, bringt aber oft die Zersetzung des Bromsilbers mit sich.

Ein anderer Grund der Vermehrung der Empfindlichkeit des Bromsilbers durch Ammoniak, die eintritt, trotzdem dasselbe vor der Belichtung ausgewaschen wurde, liegt in dessen alkalischer Reaction. Wenn auch speciell das Ammoniak vom Bromsilber nicht aufgenommen wird (nach Rammelsberg absorbirt das Bromsilber kein Ammoniak) (Gmelin, Handb. Chemie 6. Aufl. **3.** 961), so wird doch jede Spur von schädlicher freier Säure entfernt. Es ist hervorzuheben, dass wir beim kohlensauren Natron besonders dann eine sensibilisirende Wirkung bemerkten, wenn geringe Mengen (grössere Quantitäten zersetzen die Gelatine) davon in der Emulsion blieben.

Dass aber dem Ammoniak, trotzdem es hinterher entfernt wurde, eine besondere Wirksamkeit bezüglich der Erhöhung der Lichtempfindlichkeit zukommt, glaube ich mit der Zunahme der Löslichkeit des Bromsilbers in wässerigem Ammoniak und dem Entstehen der körnigen Modification im Zusammenhange stehend.

Zur Stütze meiner Ansicht dient die von mir mehrfach gemachte Beobachtung, nach welcher nicht nur das frisch gefällte, fein zertheilte pulverige Bromsilber durch Ammoniak lichtempfindlicher wird, sondern auch das durch sechstägiges Digeriren in wässerigen warmen Lösungen in die fein zertheilte körnige Modification übergeführte Bromsilber, wenn auch nicht in demselben Verhältnisse, sondern nur um ein Drittel oder die Hälfte lichtempfindlicher wird; in letzterem Falle kann zur Erklärung der Steigerung der Empfindlichkeit kaum mehr das Entstehen der körnigen Modification (welche ja schon mittlerweile sich gebildet hatte) angenommen werden.

Ich muss bemerken, dass eine Collodion-Bromsilber-Emulsion durch einen Zusatz von 3—6 p. c. Ammoniak in die „grüne Modification" übergeht und dabei eine ähnliche Steigerung der Empfindlichkeit erfährt, wie Gelatine-Emulsion: Sie wird $^1/_2$ Mal und unter günstigen Umständen nochmals so lichtempfindlich. Da der Ammoniak-Zusatz nur bei Anwesenheit von überschüssigem löslichen Bromid anwendbar ist, so sind derartige Collodion-Emulsionen noch immer 10—20 Mal unempfindlicher als die gewöhnlichen Gelatine-Emulsionen. Auch mit einem Sensibilisator erreichen sie die letztere noch nicht *.

Diese Untersuchungen führten mich zu dem Wege zur Darstellung der lichtempfindlichsten Bromsilberplatten, welche empfindlicher waren als alle, die wir nach den bis jetzt bekannten Methoden erhalten konnten. Ich stelle durch vier- bis siebentägiges Digeriren bei 32—46° C. eine Gelatine-Emulsion dar, welche nach dieser Zeit fein zertheiltes körniges Bromsilber enthält. Hierauf lasse ich auf 37° C. erkalten, füge $1^1/_2$ bis 2 p. c. Ammoniak zu, digerire $1^1/_2$ bis 2 Stunden bei dieser Temperatur und lasse die Emulsion erstarren; nach dem Waschen ist sie verwendbar **.

---

* Die erste Mittheilung darüber, welche aber mehrfach missverstanden wurde, machten Hauptm. Tóth und ich im October 1879 (Photogr. Correspondenz).

** Die näheren Verhältnisse, welche variirt werden können, sind folgende: 12 Thle. Bromkalium, 15 Thle. Silbernitrat und ungefähr dasselbe Gewicht Gelatine in 250 bis 300 Thln. Wasser gelöst. Bromsilber-Emulsion nach kurzer Digestion mit Ammoniak, unmittelbar nach deren Darstellung, ist weniger lichtempfindlich als Bromsilber-Emulsion, welche für sich allein 6 Tage digerirt wurde. Durch längere Digestion und Ammoniak tritt Zersetzung ein. Es ist also am besten, das Bromsilber für sich tagelang zu digeriren, dann mit Ammoniak zu versetzen, dessen Einwirkung schon nach 15 Minuten die Lichtempfindlichkeit der an und für sich schon hoch empfindlichen Bromsilber-Emulsion verdoppelt. Die ausführlichen Details und technischen Einzelheiten werden wir in der Phot. Correspondenz publiciren, da sie an diesem Orte wohl zu umfangreich werden würden.

Die Angaben mache ich nur im Falle der Abwesenheit von Silbernitrat. da dieses sich mit Alkalien zersetzen würde und dann (namentlich wenn Silberoxyd entsteht) beim Entwickeln kein klares, sondern ein schleieriges Lichtbild entsteht.

Organische, Brom absorbirende Körper (wie: Gelatine, Tannin, Gallussäure, Morphin, Harze, Catechu etc.) äussern nach Vogel nur auf das mit einem Ueberschusse von löslichem Bromid präparirte Bromsilber einen günstigen Einfluss, d. h. wirken als Sensibilisatoren; die Empfindlichkeit des mit Silbernitrat-Ueberschuss hergestellten Bromsilbers wird dadurch aber nicht gesteigert.

Meine Versuche bestätigen dies für Collodion und als Resultat derselben fasse ich kurz zusammen:

Ein organischer Sensibilisator zeigt nur dann eine beschleunigende Wirkung, wenn nicht schon ein anderer zugegen ist, sonst wird die Wirkung des ersteren im Allgemeinen nicht gesteigert; es wirken auch auf Bromsilber-Gelatine-Emulsion die erwähnten Substanzen nicht sensibilisirend, weil die Gelatine selbst schon als Sensibilisator wirkt, während Bromsilber-Collodion mit überschüssigem Bromid durch dieselben wesentlich (nach meinen Versuchen mit Tannin, Morphin zwei bis vier Mal) empfindlicher wird. Ist der zweite Sensibilisator aber viel kräftiger als der erste, so äussert er eine geringe Wirkung, z. B. Pyrogallussäure auf Gelatine-Emulsion.

In allen Fällen wirkt die unmittelbare Umhüllung des Bromsilbers durch einen oxydablen Körper sehr günstig auf die Lichtempfindlichkeit. Es ist das mit überschüssigem Silbernitrate erzeugte Bromsilber in Collodion viel unempfindlicher als Bromsilber mit überschüssigem löslichen Bromid in Gelatine emulsionirt, und dennoch ist Silbernitrat ein viel kräftigerer Sensibilisator als Gelatine, wie ich durch Vergleichung von Collodion-Emulsionen. welche einerseits mit Silbernitrat, andererseits mit Gelatine (bei Ueberschuss von Bromammonium) sensibilisirt waren, sicherstellte. Ueber die vermuthliche Rolle des Wassers bei Gelatine-Emulsionen s. o.

Mit der Annahme einer besonderen lichtempfindlichen Modification des Bromsilbers in der Gelatine-Emulsion reicht man nicht aus, um die überwiegende Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers in der letzteren zu erklären; denn im Collodion lässt sich durch Ammoniak ebenfalls die fein zertheilte körnige Modification herstellen und ist trotzdem unemfindlicher als die fein zertheilte pulverige, geschweige denn die fein zertheilte körnige Modification in der Gelatine.

Die geringere Lichtempfindlichkeit der Collodion-Emulsion aus der geringeren Durchdringlichkeit der Collodionhaut für den Entwickler im Vergleiche zur Gelatine erklären zu wollen, was wiederholt versucht wurde. ist durchaus unzulänglich, weil im Gegentheile der mit etwas Alkohol versetzte Pyrogallus-Entwickler die Collodionhaut leichter und rascher als die Gelatine durchdringt, und trotzdem kommt auf letzterer nach viel kürzerer Belichtung ein Bild zum Vorscheine.

IV. Temperatur-Unterschiede zwischen 5° und 25°C. fand ich auf die photochemische Zersetzung der trocknen Bromsilberplatten, beziehungsweise auf die Entstehung des latenten Lichtbildes ohne Einfluss, falls die Platten nach der Belichtung und während der Entwickelung auf ein und dieselbe Temperatur gebracht wurden (s. u.).

V. Angefeuchtete Bromsilberplatten fand ich durchaus nicht lichtempfindlicher als lufttrockne; im Gegentheile sind die Lichtbilder schwächer, weil die Lichtstrahlen durch das Wasser in ihrem Eindringen gehemmt werden.

VI. Die relative Wirkung des farbigen Lichtes des Spectrums auf die verschiedenen Modificationen des Bromsilbers wurde von MONCKHOVEN (Bulletin de l'Assoc. Belge 1879; Photogr. Mitth. **16.** 154) studirt. Frische Bromsilber-Emulsion (fein zertheiltes pulveriges Bromsilber?) ist von *Mn* bis *F* des Spectrums empfindlich; bei sehr alter, lange digerirter Emulsion (fein zertheiltes körniges Bromsilber enthaltend) reicht die Empfindlichkeit von Ultraviolet bis in's Ultraroth. Ich führe diese Thatsache als neue Bestätigung des Satzes an, dass die photochemische Zersetzung mit der optischen Absorption (s. o.) eng zusammenhängt. Die grössere relative Farbenempfindlichkeit äussert sich augenscheinlich als Erhöhung der absoluten Empfindlichkeit für weisses Licht.

VII. Einfluss der Qualität des chemischen Entwicklers auf die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers. Da die Erzeugung von Lichtbildern mit chemischer Entwickelung nicht nur von der photochemischen (unsichtbaren) Zersetzung des Bromsilbers, sondern auch von der Wirkung des Entwicklers abhängt, so ist es einleuchtend, dass die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers sowohl eine Function der Beschaffenheit des Bromsilbers als der des Entwicklers ist. Das Resultat meiner Versuche, die ich vor kurzer Zeit ausführlich auseinanderlegte (Phot. Corresp. 1879. Nov.), ist in wenigen Worten folgendes: Je stärker reducirend, je concentrirter der chemische Entwickler ist, desto kürzer ist die erforderliche Belichtungszeit; auch Erwärmen des Entwicklers um 5 bis 10°C. kürzt die Belichtungszeit schon merklich ab*. Vergleichende Versuchsreihen über Empfindlichkeit von Silberhaloidsalzen müssen daher mit ein und demselben Entwickler gemacht werden.

VIII. Mitwirkung der Elektricität bei der Entstehung des Lichtbildes durch Entwickelung. Als ich eine Platte drei bis vier Mal dicker mit Bromsilber-Emulsion überzog, als nöthig war, um sie gänzlich undurchsichtig zu machen, und um eine völlige Absorption der chemisch wirksamen Lichtstrahlen zu bewirken, bemerkte ich nach der Entwickelung des latenten Lichtbildes, dass die Reduction des Bromsilbers an den belichteten Stellen durch die ganze Schicht hindurch erfolgt war; trotzdem konnte das Licht, auch bei einer grösseren Helligkeit, unmöglich so weit gewirkt haben. Ich vermuthete deshalb, dass das an der Oberfläche der Schicht durch photochemische Wirkung entstandene metallische Silber in Berührung mit Bromsilber und Kalium-Ferrooxalat durch elektrolytische Wirkung die weitere Reduction verursache. Um mich von der Richtigkeit dieser Ansicht zu überzeugen, legte ich einen Draht von reinem Silber bei Lichtausschluss auf eine Bromsilber-Schicht und liess Kalium-Ferrooxalat einwirken; in der That war an den Berührungsstellen das Bromsilber reducirt. Ferner gehört auch ABNEY's Experiment (Emulsion Processes in Photography 1878. 11) daher, für das ebenfalls eine elektrolytische Zersetzung als Erklärung angenommen werden muss: Ein entwickeltes Lichtbild, aus metallischem Silber bestehend, wird mit Bromsilber-Emulsion und dann mit dem chemischen Entwickler übergossen; hierbei wird das Bromsilber (ohne dass irgend eine Lichtwirkung vorausgegangen wäre) zu Metall reducirt und es reproducirt sich das Lichtbild durch blosse Berührung. Aus Allem geht hervor, dass meine Annahme begründet sei, dass bei der Entwickelung des latenten Lichtbildes secundäre elektrochemische Vorgänge eine Rolle spielen.

---

* Die Abkürzung der Belichtung durch Vermehrung der Reductionskraft des Entwicklers hat seine Grenzen, weil darüber hinaus auch das nicht belichtete Bromsilber geschwärzt wird, anstatt ein Bild zu entwickeln.

IX. Einfluss des mechanischen Druckes auf Bromsilber. Carey Lea zeigte, dass Jodsilber durch Druck derartig beeinflusst wird, dass es dann bei der physikalischen Entwickelung das in statu nascendi ausgeschiedene Silbermetall anzieht, gerade so, als ob es vorher insolirt worden wäre (Sill. Amer. Journ. [2.] **42.** 198; Photogr. Archiv 1868). Bei der Wiederholung gelangen mir diese Versuche nicht nur beim Jodsilber, sondern auch beim Bromsilber mit physikalischer Entwickelung. Eine durch Baden im Silbernitratbade sensibilisirte Platte wurde mit einem gereinigten Glaskörper gepresst und dann mit einem Gemenge von saurer Eisenvitriollösung und Silbernitrat (physikalischer Entwickler) behandelt; die gepressten Stellen zogen das sich ausscheidende metallische Silber an. Als ich aber eine Bromsilberplatte (Gelatine- oder Collodion-Emulsion) ebenso behandelte und mit einem chemischen Entwickler (alkalische Pyrogallussäure, Kalium-Ferrooxalat) übergoss, wurden die gepressten Partien gar nicht früher afficirt. Während also durch mechanischen Druck auf Bromsilber Bilder (ohne Lichtwirkung) mit physikalischer Entwickelung erhalten werden können, liefert die chemische Entwickelung keine derartigen, durch mechanischen Druck erzeugten Bilder.

X. Andere Zersetzungen des Bromsilbers, welche der latenten Lichtwirkung ähnlich oder gleich sind. Das Bromsilber erhält durch eine unendlich kurze Insolation die Neigung, durch starke Reductionsmittel (chemische Entwickler) früher zu Metall reducirt zu werden, als das vom Lichte absolut geschützte. Die Annahme, dass hierbei von dem Silberbromide eine kleine Menge Brom gespalten wird, und sich ein Silbersubbromid bildet, welches leichter reducirbar wird, ist bisher durch keine andere Theorie schwankend gemacht worden; analytische Daten lassen sich nicht ermitteln, da in dem äusserlich anscheinend unveränderten Bromsilber keine Aenderung der chemischen Zusammensetzung nachweisbar ist.

Durch eine geeignete Behandlung kann man dem reinen Bromsilber bei völligem Lichtausschlusse dieselbe Veränderung (Neigung zur leichteren Reducirbarkeit) ertheilen, wie sie die sogen. latente Lichtwirkung charakterisirt. Dirigirt man Bromsilber, mit einem geringen Ueberschusse von löslichem Bromid dargestellt*, mit einem auf dasselbe äusserst schwach reducirend wirkenden Körper tagelang in der Wärme, so schwärzt es sich mit dem chemischen Entwickler bei Lichtausschluss gerade so rasch, als ob normales Bromsilber belichtet worden wäre. Wird eine Bromsilber-Gelatine-Emulsion mit geringem Ueberschusse an löslichem Bromid durch 7 bis 10 Tage zwischen 30 und 50°C., oder kürzere Zeit auf 60 bis 90°C. erwärmt, so werden damit überzogene Platten auch bei völligem Lichtabschlusse im Entwickler ebenso rasch reducirt, wie eine normale Bromsilber-Emulsion nach einer Belichtung von mehreren Secunden, ja sogar Minuten; trotzdem ist in beiden Fällen keine Farbenveränderung, die auf eine merkliche Reduction deuten würde, sichtlich. Bromsilber-Collodion bleibt auch in der Wärme unzersetzt, offenbar weil Collodion (Pyroxylin) in keiner Weise reducirend wirkt; sobald man aber Tannin, Gallussäure etc. zusetzt und nur bei Zimmertemperatur monatelang stehen lässt, wird das Bromsilber sichtlich durchaus nicht verändert**, schwärzt sich aber jetzt trotz Lichtausschluss im Entwickler rasch.

* Bromsilber mit Silbernitrat-Ueberschuss gefällt, gewaschen, dann in Gelatine emulsionirt, erleidet die oben beschriebene Veränderung noch viel rascher: da man aber diese Zersetzung auf eine Reduction des etwa anhaftenden, leicht reducirbaren Silbernitrates zurückführen könnte, so legte ich diesen Versuchen keine weitere Beweiskraft über die Zersetzungen des Bromsilbers bei.

** Tannin, Gallussäure besitzen überhaupt kein nach kurzer Zeit nachweisliches Reductionsvermögen für Bromsilber.

Dieselbe unsichtbare Veränderung erleidet das Bromsilber bei gleichzeitiger Gegenwart von Gelatine und Ammoniak bei 30—50°C. schon in 24 Stunden, bei 80—100°C. schon nach einer Stunde; die Reducirbarkeit des Bromsilbers im Entwickler ist dann so gross geworden, dass die belichteten Partien desselben sich nicht rascher als die nicht belichteten schwärzen. Bei Wochen lang fortgesetzter Digestion in der Hitze geht die Reduction so weit, dass sie sich durch ein Dunklerfärben anzeigt.

Denselben Impuls zur leichten Reducirbarkeit des Bromsilbers durch chemische Entwickler zu Metall kann man demselben durch kurze Belichtung oder auch durch Digestion mit sehr schwach reducirenden Körpern (Brom absorbirenden Substanzen) ertheilen; in beiden Fällen kann man die Reduction durch andauernde Einwirkung von Licht oder der erwähnten Substanzen bis zur Bräunung fortführen. Sehr interessant erscheint mir die Beobachtung, dass alle jene Körper, welche die Entstehung des latenten Lichtbildes verzögern, auch die analoge Verzögerung bei der Digestion mit schwach zersetzenden Substanzen hervorbringen. Besonders die Einwirkung der löslichen Bromide ist in dieser Richtung beachtenswerth: Bromkalium verzögert die photochemische Zersetzung um so mehr, ein je grösserer Ueberschuss vorhanden ist; bei der Anwesenheit eines namhaften Ueberschusses von Bromkalium erhält die Bromsilber-Gelatine-Emulsion sowohl bei deren Digestion für sich als mit etwas Ammoniak viel schwieriger die Neigung, sich mit dem Entwickler zu schwärzen, als bei der Gegenwart einer geringeren Menge desselben. Deshalb fand ich es nothwendig, bei der Darstellung des sehr lichtempfindlichen fein zertheilten körnigen Bromsilbers (als Gelatine-Emulsion) durch lange Digestion in der Wärme einen genügenden Ueberschuss an löslichem Bromid beizufügen.

Die photochemische Zersetzung des Bromsilbers, welche man als „latente Lichtwirkung" bezeichnet, erkläre ich nach dem Obigen für keinen eigenartigen Process, sondern als das Resultat einer partiellen, auch auf andere Weise zu erzielenden minimalen Bromabspaltung.

XI. Ueber das Verhältniss der Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers zu der des Jod- und Chlorsilbers, bei chemischer Entwickelung des latenten Lichtbildes. Dass das Jodsilber mit überschüssigem Jodkalium so gut wie ganz unempfindlich ist, war schon lange bekannt. Aber auch das mit Silbernitrat-Ueberschuss dargestellte Jodsilber ist um so Vieles weniger lichtempfindlich als das analog präparirte Bromsilber, dass es eine 50 Mal längere Belichtung oder noch mehr verlangt (bei chemischer Entwickelung!) und trotzdem kein so kräftiges Bild giebt. Diese geringe Lichtempfindlichkeit des Jodsilbers wurde von Bolton (British Journal of Photography 1867. 212) und H. W. Vogel erkannt, und ich fand sie bestätigt. Diese Erscheinung (welche leider noch Manchen unbekannt geblieben ist) ist sehr bemerkenswerth, weil Jodsilber mit physikalischer Entwickelung lichtempfindlicher als Brom- und Chlorsilber ist.

Gemenge von Brom- und Jodsilber fand ich unempfindlicher als reines Bromsilber und (trotzdem sie mehrfach zu photographischen Zwecken vorgeschlagen wurden) in keiner Weise vortheilhaft.

Chlorsilber kommt an Lichtempfindlichkeit dem Bromsilber nahe, ja scheint manche Formen desselben hierin sogar zu übertreffen. Da meine Untersuchungen über das Chlorsilber noch nicht abgeschlossen sind, so will ich vorläufig nur mittheilen, dass die starken Reductionsmittel (alkalische Pyrogallussäure, Kalium-Ferrooxalat) das Chlorsilber (auch das vom Lichte gänzlich fern gehaltene) unvergleichbar rascher zu Metall reduciren als Brom-

silber; deshalb ist die Entwickelung schwieriger durchzuführen. Das mit Silbernitrat-Ueberschuss gefällte Chlorsilber fand ich mit dem Ferrooxalat-Entwickler (analog dem Bromsilber) lichtempfindlicher, als das mit überschüssigem löslichem Chlorid präparirte, jedoch mehr zu unregelmässigen Reductionen geneigt; das letztere aber in einem leicht oxydablen Bindemittel (Chlorsilber-Gelatine-Emulsion) im Vereine mit einem nicht allzu energischen Entwickler ist in hohem Grade lichtempfindlich u. dürfte nach meinen bisherigen Erfahrungen einen Rang neben der Bromsilber-Emulsion erringen.

Gemenge von Brom- und Chlorsilber zeigen kein charakteristisches Verhalten am Lichte. Ich fand sie zur Erzeugung von Lichtbildern nicht mit Vortheil verwendbar (entgegen der in photographischen Journalen öfter ausgesprochenen Ansicht), da sich die einzelnen Bestandtheile zu verschieden gegen den chemischen Entwickler verhalten; das Chlorsilber wird nämlich in seiner ganzen Masse geschwärzt, bevor das Bromsilber an den belichteten Theilen reducirt wird. (Sitzungsber. der Wien. Acad. **81.** 2. Abth. Aprilhft.; vom Vf. mitgetheilt.)

Kleine Mittheilungen.

Einfaches Verfahren zur Nachweisung von Mutterkorn im Roggenmehle, von R. Böttger. Bringt man in ein Reagensglas ca. 2 g des zu prüfenden Mehles, überschüttet es mit 12 ccm Methylalkohol (Holzgeist), dem man 8 Tropfen Salzsäure zufügt und erhitzt das Ganze unter fortwährendem Schütteln eine halbe Minute lang zum Kochen, lässt dann ruhig erkalten und absetzen, so erscheint die über dem Mehle stehende Flüssigkeit, je nach der Menge des im Mehle enthalten gewesenen Mutterkornes, röthlichgelb bis pfirsichblüthfarben. Bei Behandlung eines vollkommen mutterkornfreien Mehles bleibt die Flüssigkeit ungefärbt. Auf diese Weise lässt sich noch mit grosser Schärfe die Anwesenheit einer kaum 1 p. c. betragenden Verunreinigung im Roggenmehle constatiren. (Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankf. a. M. 1878/79. 22.)

Inhalt: Albertoni, P., Wirkung und Zusammensetzung des Jaborandi 759. — Alexejeff, P., Geschichte der Azoverbindungen 757. — Böttger, R., Einfaches Verfahren zur Nachweisung von Mutterkorn im Roggenmehle 768. — Braham, Ph., Schwefelsaures Silberoxyd 756; Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und einer Spur Salpetersäure auf Quecksilber 756. — Claus, Ad., und K. Elbs, Amarin 757. — Danilevski, A., Eiweisskörper 760. — Dühring, U., Reclamation des Gesetzes der correspondirenden Siedetemperaturen 753. — Dumreicher, O., Bestimmung des Stickoxyduls 760. — Eder, J. M., Beiträge zur Photochemie des Bromsilbers 761. — Etard, A., Stellung des Bors in der Reihe der Elemente 755. — Fahlberg, C., α-Toluoldisulfosäure u. deren Derivate 757. — Flawitzky, F., Einige Eigenschaften der Terpene 757. — Hall, L. B., u. J. Remsen. Mesitylenverbb. 757. — Hannay, J. B., Künstliche Darst. von Diamanten 754. — Harnack, E., u. d. H. Meyer, Alkaloide der Jaborandiblätter 759. — Hartley, W. N., Prüfung der Terpene auf Cymol mittels des ultravioletten Spectrums 760. — Haswell, A. E., Quantitative Best. des Phosphors und Siliciums in Eisen und Stahl 760. — Hautefeuille, P., und J. Chappuis, Verdichtung des Ozons und die Farbe desselben im gasförmigen Zustande 754. — Japp, Fr. R., und E. Wilcock, Einwirkung von Benzaldehyd auf Phenanthrenchinon 758. — Johnson, S. W., und F. H. Jenkins, Bestimm. des Stickstoffes als Gas 760. — Liveing, G. D., Spectrum des Fluorcalciums 755. — Lockyer, J. N., Kohlenstoffspectrum 754. — Marignac, C., Erden des Samarskits 755. — Marsden, R., Neue Borkupferverbindung von der Formel B_2Cu_3 756. — Moissan, Oxyde der Metalle der Eisengruppe 755. — Muir, M. M., Aetherisches Salbeiöl 760. — Oudemans, A. C., Conquinamin 758. — Paternò, Em., Bestandtheile von Stereocaulon vesuvianum 758. — Plimpton, R. T., Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Naphtochinon 758. — Tschirikoff, A. D., Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimm. in Steinkohlen 760; Wasserbestimmung in Steinkohlen 760. — Warington, R., und W. A. Peake, Bestimmung des Kohlenstoffes im Boden 760. — Zimmermann, Cl., Zersetzungs- und Umwandelungsproducte des Uranylsulfides 756; Reaction der Uranylsalze auf Curcumapapier 756.

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 49. **Chemisches Central-Blatt.** 8. Decemb. 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

DEC 28 1880

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Apparate

mit Abbildungen auf Tafel V. und VI.

Reflexions-Cuprometer, von THOMAS BALEY. Fig. 1 Taf. V. giebt eine Seitenansicht und Fig. 2 eine vordere Ansicht des auf S. 315 bereits beschriebenen Apparates. (J. Chem. Soc. **37.** 418—22. Juni.)

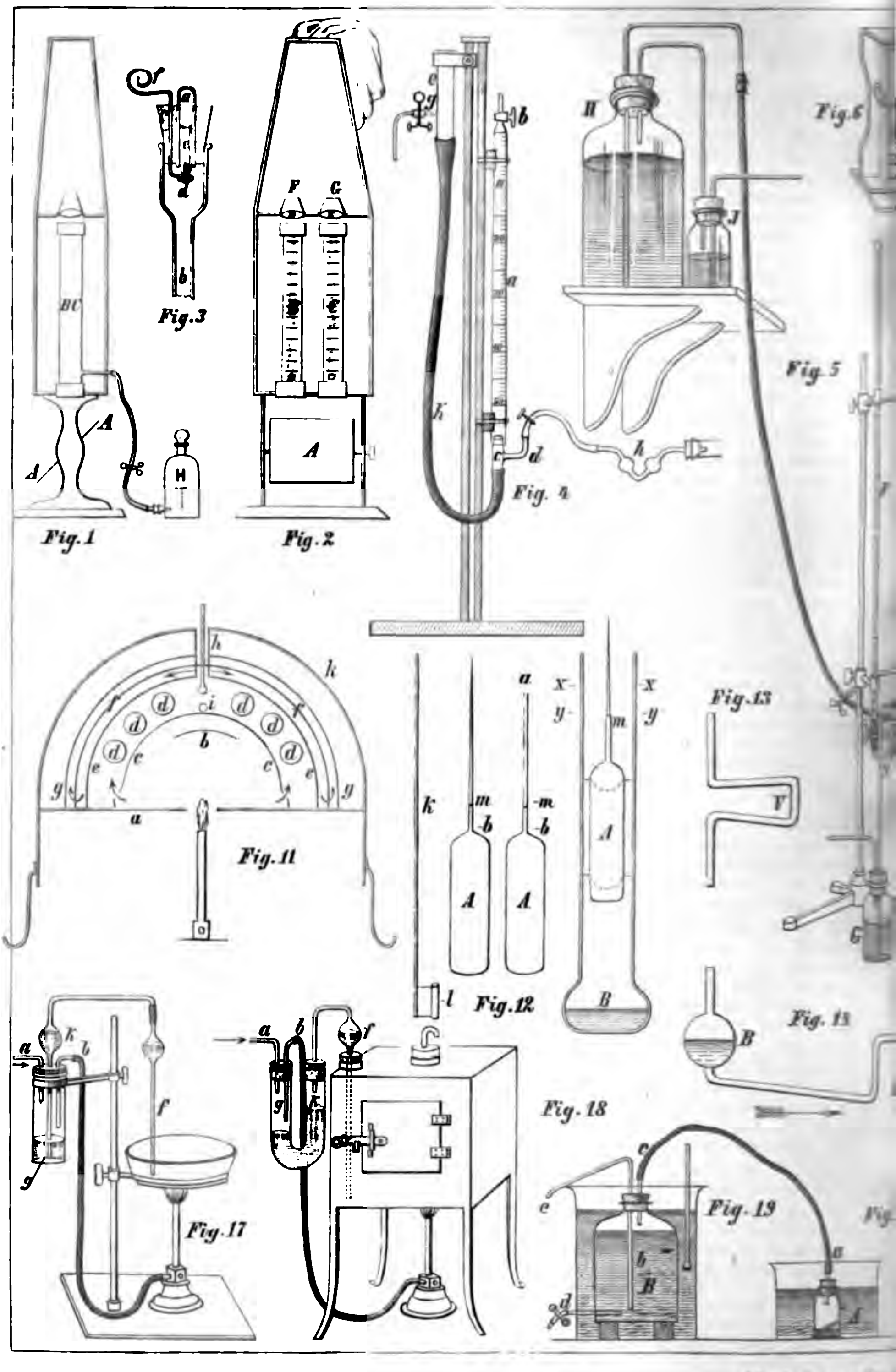
Zu Victor Meyer's Dampfdichtebestimmung, von LOTHAR MEYER. (Fig. 3 Taf. V.) Zur Vermeidung der Fehlerquelle, welche darin liegt, dass der Pfropfen vor der Beobachtung zur Einbringung der Substanz herausgenommen werden muss, hat Vf. die in der Abb. dargestellte Vorrichtung erdacht, welche ihren Zweck in noch einfacherer Weise erfüllt, als der Theil *C* bei CRAFTS und MEIER (s. u. S. 446.) Man schliesst den Apparat durch einen in der Mitte durchbohrten Gummistopfen, in welchem eine oben geschlossene, unten offene kurze Glasröhre *a* steckt von genau der gleichen Weite wie der lange Hals des Dampfdichtegefässes *b*. Seitlich wird durch den Pfropfen ein zugespitzter Eisendraht *c* gestossen und unten wie oben so umgebogen, dass das untere Ende *d* die Oeffnung der Röhre *a* verschliesst und das in diese eingeschobene Eimerchen *e* verhindert herauszugleiten. Der Draht dreht sich nicht in der Kautschukmasse; aber die Elasticität derselben giebt ihm so viel Beweglichkeit, dass ein leichter seitlicher Druck auf das obere Ende *f* auch *d* zur Seite schiebt und die Mündung von *a* frei macht. Man kann daher leicht das Eimerchen vor der Beobachtung einsetzen und dasselbe, sobald die Temperatur des Apparates constant geworden ist, und der Luftaustritt aufgehört hat, fallen lassen, ohne sich dabei besonders beeilen zu müssen. Die Einrichtung hat noch den weiteren Vortheil, dass das Eimerchen genau senkrecht in der Achse des Rohres hinunterfallen muss, so dass von seinem Inhalte nichts verschüttet werden kann. Vergl. PICCARD, S. 775. (Ber. Chem. Ges. **13.** 991—92. 20. Mai. [30. April.] Tübingen.)

Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen, von CH. E. GROVES. Vf. benutzt schon seit längerer Zeit den in Fig. 4 Taf. V. abgebildeten Apparat, welcher gestattet, die Verbrennung unter stark vermindertem Drucke auszuführen. Die oben offene Glasröhre *e*, am Stative leicht auf und ab zu schieben, wird in der Stellung, wie es die Figur zeigt, vor der Verbrennung mit Kalilauge (1,25 spec. Gew.) gefüllt bis zum Niveau des Glashahnes *b*, darauf auf *e* ein Stopfen gesetzt, durch dessen Durchbohrung eine 70—80 ccm fassende Pipette gesteckt ist. Letztere hat den Zweck, beim Senken des Rohres *e* bis unter das Niveau der Röhre *d* die aus *a* fliessende Kalilauge aufzunehmen, bis nach völliger Austreibung der Luft aus dem Verbrennungsrohre durch langsames Heben des Rohres *e* die Kalilauge wieder vollständig das Rohr *a* erfüllt. Nach Verschliessen des Hahnes *b*, Senken des Rohres *e* unter das Niveau der Röhre *d* und Ablassen der überschüssigen Kalilauge durch *g* ist nunmehr der Apparat zur Bestimmung fertig. Die Vortheile, welche der Gebrauch dieses Apparates mit sich bringt, liegen in seiner grossen Einfachheit, der verhältnissmässig geringen Quantität von Kalilauge, welche die Bestimmung erfordert, und in der Thatsache, dass es völlig unnöthig ist, die Verbrennungsröhre mit Drahtgase zu umwickeln, um dem Auftreiben derselben zuvorzukommen, da die Verbrennung unter gewöhnlichem Atmosphärendrucke oder selbst stark vermindertem Drucke ausgeführt wird. Die Röhre zeigt nicht die geringste Neigung zum Aufblähen, selbst wenn sie noch so stark erhitzt wird, was vor Allem auf der Seite stattfindet, wo das metallische Kupfer liegt. Aus diesen Gründen ist dieser Apparat dem von ZULKOWSKY und den jüngst beschriebenen modificirten weit vorzuziehen. Da der Apparat aus verschiedenen

Theilen ohne feste Verbindungen besteht, so besitzt er wenig Tendenz zu zerbrechen, oder sollte selbst der eine oder die beiden noch am meisten zerbrechlichen Theile *c* oder *e* verletzt werden, so sind sie leicht zu ersetzen. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1341—45. 12. Juli. [14. Juni]; Chem. Soc. **37**. 500—6.)

Modification des Apparates zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs, von Schützenberger und Risler, resp. Tiemann, von König und Krauch. (Fig. 5 Taf. V.) *A* ist ein gewöhnlicher Kipp'scher Wasserstoff-Entwickelungsapparat, dessen Gasleitungsrohr durch die zur Hälfte mit Natronlauge gefüllte Waschflasche *B* mittels Rohres *c* nach der Woulfe'schen Flasche *C* von circa 1000 ccm Inhalt führt, wo das Gas durch Rohr *g* wieder austritt; die zur Hälfte mit ausgekochtem Wasser gefüllte Standflasche *G* dient dazu, den Zutritt der Luft zu Flasche *C* abzuhalten. Die Woulfe'sche Flasche *C* steht in einer weissen Porzellanschale mit Wasser, welches fortwährend so erwärmt wird, dass der Inhalt und das zu untersuchende Wasser in Flasche *C* annähernd eine Temperatur von 40° C. annimmt. Der rechte Tubulus der Woulfe'schen Flasche *C* hat einen zweifach durchbohrten Pfropfen, durch dessen eine Oeffnung das Gasleitungsrohr bis fast auf den Boden der Flasche führt, aus dessen anderer Oeffnung ein umbogenes, ebenfalls bis auf den Boden der Flasche gehenden Glasrohr *a* hervorragt, das mit Kautschukschlauch und Quetschhahn versehen als Heber dient. Dieser Heber hat den Zweck, mit dem einmal von Sauerstoff, resp. Luft befreiten Apparat eine Reihe von Sauerstoffbestimmungen gleich nach einander ausführen zu können. Der mittlere Tubulus der Woulfe'schen Flasche *C* ist ebenfalls mit einem zweifach durchbohrten Pfropfen versehen, durch dessen eine Oeffnung eine fein ausgezogene Glasröhre *d* geht, die mit der Bürette *E* für die hydroschwefligsaure Natriumlösung in Verbindung steht, während die andere Oeffnung die ausgezogene Glasröhre *e* für Bürette *F* mit indigoblausulfosaurem Natrium enthält. Der linke und dritte Tubulus der Flasche *C* ist wie die beiden anderen mit einem zweifach durchbohrten Pfropfen verschlossen; die eine Oeffnung dient, wie bereits angeführt, zur Ableitung des Wasserstoffgases; durch die andere führt ein Glasrohr, welches mit Glashahn versehen oben einen birnenförmigen Trichter *b* hat. Dieser Trichter *b* fasst etwas mehr als 250 ccm, und ist, damit er möglichst wenig Gewicht hat, vor der Lampe geblasen. Er kann somit die angewandte Menge des zu untersuchenden Wassers auf einmal fassen und hat vor einem kleineren Trichter den Vorzug, dass beim Oeffnen des Glashahnes und Einfliessenlassen des Wassers in Flasche *C* keine Luft mit hineingerissen werden kann, was leicht geschieht, wenn man das Wasser zum Einfüllen beständig in den kleineren Trichter nachgiessen muss. Die Bürette *E* trägt oben ein Reagensrohr *f*, welches zum Theil mit einer Lösung von pyrogallussaurem Kalium gefüllt ist, damit beim Ausfliessen der Titerflüssigkeit aus Bürette *E* die nachtretende Luft von Sauerstoff, der die Titerflüssigkeit verändern würde, befreit wird. Die Bürette *E* verbindet man unten mittels eines Ansatzrohres durch einen Heber mit der höher stehenden Flasche *H*, welche die Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium enthält. Diese ist wie Bürette *E* von der Luft durch eine kleine, mit pyrogallussaurem Kalium gefüllte Standflasche *J* abgeschlossen. Die Einrichtung der letzteren und des Reagensrohres *f* ist aus der Zeichnung von selbst einleuchtend. Diese Anordnung getattet, die Titerflüssigkeit aus der Flasche *H* in die Bürette *E* zu füllen, ohne dass Luftsauerstoff zutritt und das Reductionsvermögen derselben verändert wird.

Bei der so getroffenen Anordnung des Apparates lassen sich leicht eine Reihe von Sauerstoffbestimmungen im Wasser hinter einander ausführen. Nachdem in *A* etwa 10 Minuten lang Wasserstoff entwickelt ist, und man annehmen kann, dass Wasserflasche *B* ganz von Sauerstoffgas befreit ist, füllt man die etwa 1000 ccm fassende Woulfe'sche Flasche *C* ganz mit ausgekochtem destillirtem Wasser, schliesst und lässt durch Heber *a* das Wasser ausfliessen, resp. durch den Druck des Wasserstoffes bis auf etwa 100 ccm austreiben. Dadurch wird die Entleerung der Flasche *C* von Luft und Anfüllung mit reinem Wasserstoffgas wesentlich beschleunigt. Lässt man dann den Wasserstoffstrom noch etwa $^1/_2$ Stunde durch den Apparat gehen, so kann man sicher sein, dass derselbe frei ist von Luftsauerstoff, während im anderen Falle die Wasserstoffentwickelung häufig $1^1/_2$—2 Stunden dauern muss, ehe der eigentliche Versuch beginnen kann. Ist man der vollständigen Anfüllung des ganzen Apparates mit Wasserstoffgas sicher, so lässt man aus Bürette *F* 30—40 ccm der Lösung von indigblausulfosaurem Natrium in die Flasche *C* einfliessen und setzt aus Bürette *E* tropfenweise so lange von der Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium zu, bis die Blaufärbung verschwindet und in ein reines helles Gelb übergeht. Dieser Uebergang lässt sich sehr scharf beobachten. War die Luft im Apparat vollständig frei von Sauerstoff, so bleibt die Flüssigkeit in Flasche *C* auch völlig farblos; die geringste Menge Sauerstoff in derselben bewirkt aber eine mehr oder weniger starke Veränderung in's Blaue. Man wartet daher zweckmässig 1 oder 2 Minuten, ehe man mit der Einfüllung des zu untersuchenden Wassers beginnt. Hat die Färbung der Flüssigkeit in Flasche *C* nach einigem Warten keine Aenderung erfahren, so giebt man 250 ccm des zu untersuchenden Wassers in die Birne *b* und lässt sie nach Oeffnen des Glashahnes in *C* fliessen; diejenige vorher ausgemessene Menge Wasser, welche die Glasröhre der Birne von unten bis an den Glashahn fasst, muss man mehr in die Birne geben. Beim Eintritt der ersten Tropfen Wasser in die Flasche *C* wird die Flüssigkeit sofort blau, indem das indigweisssulfosaure Natrium allen im Wasser gelösten Sauerstoff aufnimmt, und wieder in indigblausulfosaures Natrium übergeht.



Gez. Eugen Strassberger, Leipzig.

Verlag von L

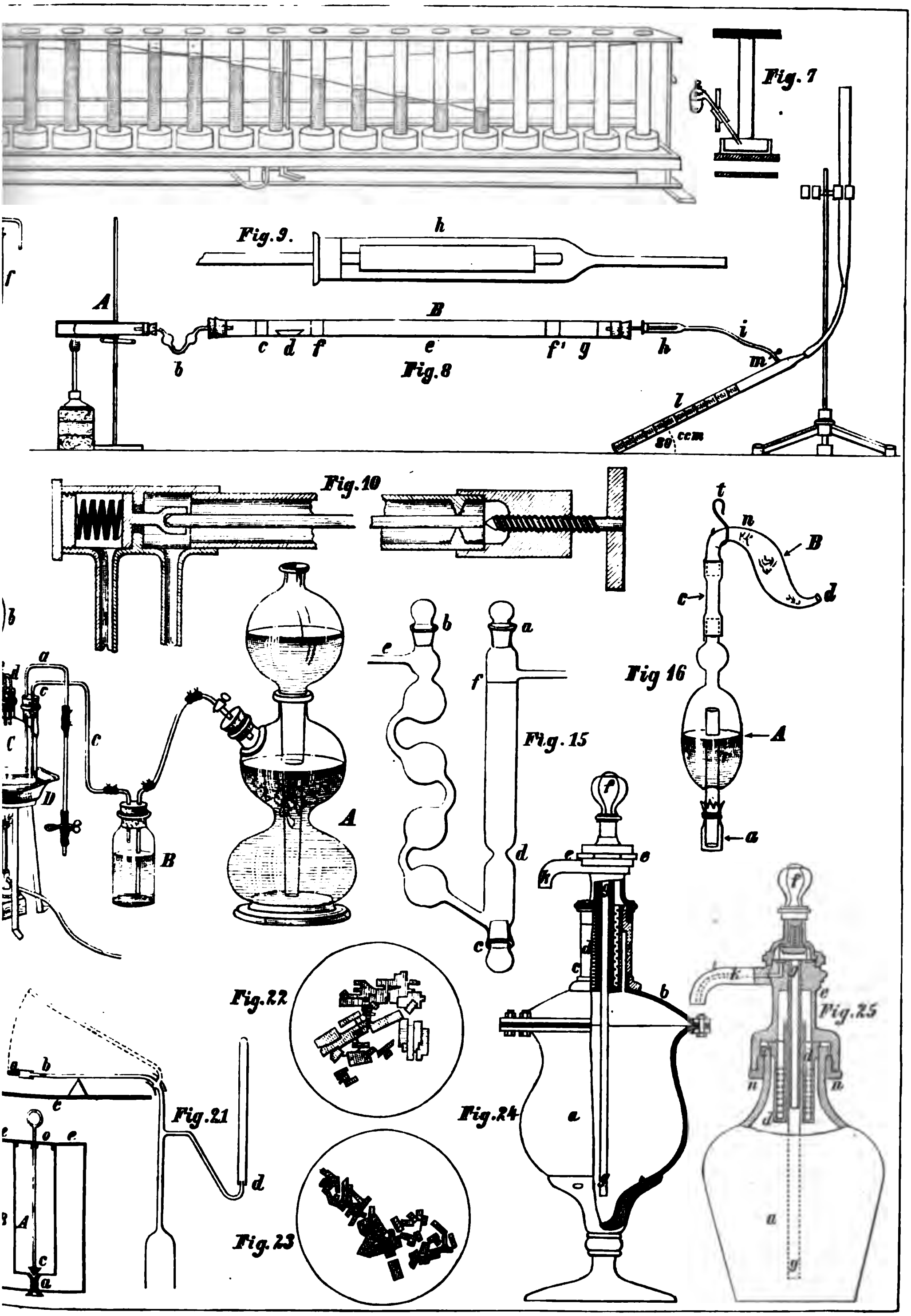


Fig. 7
Fig. 9.
h
A
B
b
c d f
e
f' g
h
i
m
l
80 ccm
Fig. 8
Fig. 10
t
n
B
c
d
b
a
e
f
Fig 16
A
a
Fig. 15
d
c
a
c
C
D
B
A
f
e e
k
g
d
c
b
Fig. 22
Fig. 24
a
Fig. 25
n n
a
g
Fig. 21
a b
e
o e
A
c
a
d
Fig. 23

Hat das Wasser die Temperatur von etwa 40° C.* angenommen, so merkt man den Stand der ung von hydroschwefligsaurem Natrium in Bürette *E* und lässt so lange von derselben zutropfen, die Blaufärbung wie vorhin verschwindet, die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter der Lösung, en Titer zu ammoniakalischer Kupferlösung vorher festgestellt ist, giebt die Menge des im Wasser östen Sauerstoffs an. Lässt man jetzt durch den Heber *a* den Inhalt der Flasche *C* bis auf —100 ccm abfliessen, so ist der Apparat, vorausgesetzt, dass die Wasserstoffentwickelung perpetuirlich dauert, sofort zu einem zweiten Versuch geeignet. (Z. anal. Chem. **19.** 272—75. Juni.)

Apparat zur Demonstration chemischer Curven, von EDMUND J. MILLS. Fig. 6 d 7 Taf. V. giebt eine Abbildung des auf S. 354 beschriebenen Apparates. (Journ. Chem. Soc. . 453—57; C.-Bl. 1880. 354.)

Weitere Vereinfachung der Dumas'schen Methode der Stickstoffbestimmung, von KARL ZULKOWSKY. (Fig. 8 und 9 Taf. V.). Eine Hauptveränderung besteht darin, dass Kohlensäureentwickelung durch Erhitzen von Natriumdicarbonat nicht im Verbrennungsrohre bst, sondern in einem besonderen Generator vorgenommen wird. Derselbe (*A*) besteht aus einem einem starken Eisenrohre umgebenen Glasrohre, welches durch einen gewöhnlichen Brenner hitzt wird, und ist mit dem Verbrennungsrohre durch ein kleines Kugelrohr verbunden, welches r Zurückhaltung des Wassers dient. Das Rohr *B* enthält: eine oxydirte Kupferblechrolle *c*, von cm Länge, das Schiffchen *d* aus oxydirtem Kupferbleche, 10—15 cm lang, eine Schicht Kupferyd *e*, welche an beiden Enden durch die oxydirten Kupferblechrollen *f* und *f'* gehalten wird, d eine 10—12 cm lange, im H-Strome ausgeglühte Rolle von Kupferdrahtnetz *g*. Die Verbinng mit dem Azotometer *l* geschieht durch ein Bunsen'sches Ventil *h*, den Schlauch *i* u. Quetschhn *m*. Ueber die Benutzung des Apparates vergleiche das Original. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1096 is 1103. 14. Juni. Brünn.)

Ueber einen Explosionsofen, von L. v. BABO. (Fig. 10 und 11 Taf. V.) Sechs an eiden Enden offene eiserne Röhren (Gasleitungsröhren) von üblicher Weite und Wandstärke liegen ı einem Halbkreise in dem aus Eisenblech ausgeführten Ofen (Fig. 11.) Dieser besteht, wie aus er schematischen Zeichnung zu ersehen ist, aus einer 3—4 mm dicken Bodenplatte *a*, auf welcher aus 2 mm dicken Blech gebogene, eiserne halbkreisförmige Gewölbe aufsitzen, welche durch die mm starken Endplatten abgeschlossen sind. Unter das innerste Gewölbe treten durch vier in der ängsachse der Bodenplatte angebrachte 3 bis 4 cm weite Oeffnungen die Brennerflammen, werden ber oben durch einen Schirm *b* an directem Anprallen an dem Gewölbe gehindert. Dieses Gewölbe ist oben geschlossen und steht mit dem Folgenden nur durch seitlich nahe dem Boden angerachte 1 cm weite Schlitze in Verbindung, so dass die Verbrennungsgase nur hier in den Raum wischen dem ersten und zweiten Gewölbe eintreten können. In dem Zwischenraume zwischen dem rsten und zweiten Gewölbe liegen die sechs eisernen Röhren in einem Abstande von 5 mm von der Gewölbeplatte. Das zweite Gewölbeblech *e* ist unten abgeschlossen und steht mit dem Raume wischen diesem und dem dritten nur durch einen oben in der Längsachse angebrachten Schlitze ı Verbindung. Dieses dritte Gewölbeblech *f*, in einem Abstande von 1 cm vom zweiten, ist oben eschlossen und hat die Schlitze zur Verbindung mit dem 1 cm weiten Raume zwischen dem dritten nd vierten unten. Letzteres *g* ist unten geschlossen und hat die Schlitze oben. Die Verbrennungsase werden also gezwungen, aus dem innersten Raume unten in den zweiten zu treten, hier die öhren zu umspülen, oben in den dritten überzugehen, dann wieder unten in den vierten zu geıngen, um aus diesem durch die oberen Schlitze zu entweichen. In der Mitte des Ofens kann urch eine passend angebrachte Röhre *h* das Thermometer mit seiner Kugel und unter dieser der nten zu beschreibende Thermoregulator in den Raum *i* zwischen den eisernen Röhren eingeführt erden. Der Ofen steht in einer Hülle, welche ebenfalls halbkreisförmig aus 5 mm starkem Eisenleche hergestellt ist und im Innern geeignete Träger für den eigentlichen Apparat besitzt. Sie ist nten offen und wird von Füssen getragen, die das seitliche Darunterstellen der Brennervorrichtung estatten. Oben 20 cm länger als der Ofen, wird sie an ihren Enden durch dachförmige, 5 mm icke Thüren, welche durch Riegel festgedrückt werden können, abgeschlossen. Durch diese Einichtung des Ofens wird bewerkstelligt, dass die Temperatur im Innern möglichst gleichmässig wird, ass ferner die Wärme so vollständig als möglich ausgenutzt wird und endlich, dass der Ofen ohne efahr für den Experimentator in jedem Lokale, in welchem hinreichender Abzug für die bei einer xplosion entstehenden Dämpfe stattfindet, aufgestellt werden kann, da alle Glasstücke durch die achförmigen Thüren gegen den Boden geschleudert werden. Die Temperatur wird in dem Ofen urch einen Thermoregulator so vollständig gleich erhalten, dass sie bei wechselndem Gasdrucke, enn sie einmal festgestellt ist, nur um 3—4 Grade variirt und selbst dann wieder gleichmässig her-

* Dieses lässt sich bei einiger Uebung durch Befühlen der Glaswandung unter Umschwenken es Inhaltes mit der Hand ermitteln. Anderen Falles bringt man in irgend einem der Pfropfen der ubulaturen der Woulfe'schen Flasche durch eine dritte Oeffnung ein Thermometer an, welches bis ı die Flüssigkeit ragt.

gestellt wird, wenn man den Ofen erkalten lässt und die Brenner wieder anzündet. Dieser Regulator (Fig. 10) besteht aus einer Kupferröhre, welche zwischen den eisernen Röhren unmittelbar unter der Thermometerkugel durch den Ofen gesteckt ist. An das eine Ende der Röhre sind die Gaszu- und -ableitungsröhren seitlich angelöthet. Zwischen diesen befindet sich ein Ventil, welches durch eine Spiralfeder vom Ende der Röhre gegen einen Ring gepresst, einen Verschluss zwischen der Gaszu- und -ableitungsröhre bedingt, so dass kein Gas hindurch gehen kann, wenn das Ventil nicht durch einen Druck von der Seite der Kupferröhre aus geöffnet wird. Durch die Kupferröhre ist ein an dem Ventile mit dem einen Ende anstossender Glasstab gesteckt, dessen anderes Ende durch eine Mikrometerschraube verstellbar ist. Wird dieser Glasstab durch die Schraube an das Ventil angedrückt, so kann das Gas um so reichlicher durch dieses gehen, je stärker dieser Druck ist. Eine Veränderung des Druckes muss ferner eine um so grössere Wirkung auf die Aenderung des Gasdurchganges haben, je grösser der Durchmesser der Ventilöffnung ist. Diese Veränderung des Druckes des Glasstabes auf die Ventilplatte wird in dem Thermoregulator durch die ungleiche Ausdehnung des Kupfers und Glases durch die Wärme bedingt, so dass, wenn man eine Temperatur an dem Thermometer abgelesen hat und nun die Mikrometerschraube so stellt, dass die Flammen, welche bis dahin entsprechend dem allgemeinen Gasdrucke voll brannten, dadurch verkleinert werden, die Temperatur sinkt, bis ein Gleichgewicht zwischen der Temperatur des Ofens und der Grösse der Flammen hergestellt ist. Man kann daher auf jede beliebige Temperatur einstellen, und die einmal bestimmte Temperatur kann nicht überschritten werden, da sonst die Flammen verlöschen würden. Der bei unserem Ofen angewendete Thermoregulator hat eine Ventilöffnung von 1 mm. Würde man die Oeffnung noch weiter wählen, so könnte die Empfindlichkeit beliebig gesteigert werden, jedoch hätte dies den Nachtheil, dass der Regulator bei Explosion der oberen Röhren mehr exponirt wäre. Führt die Gasleitung dem Regulator so viel Gas zu, als einer der bekannten Bunsen'schen Vierbrenner verzehrt, so lässt sich die Temperatur leicht constant auf 300°C. einstellen.

Aus dem Thermoregulator tritt das Gas durch eine Kautschukröhre in die Brennervorrichtung. Diese besteht aus einer horizontal liegenden T-Röhre, in deren einen Schenkel in der Mitte eine grosse Bunsen'sche Brennerröhre eingefügt ist. Das hier mit der Luft gemischte Gas tritt dann durch vier senkrechte Röhren aus und kann hier entzündet werden, wodurch eine grössere Gleichmässigkeit in der Wirkung der vier Flammen erzielt wird, als wenn jede eine Luftmischungsvorrichtung hätte.

Schliesslich bemerkt Vf., dass der in vorstehendem beschriebene Apparat, abgesehen von Thermoregulator und Brennern von Schlossermeister STRACK in Freiburg in B. bezogen werden kann. Den Thermoregulator verfertigt Werkführer JUL. BALL, Fabrik Neurod (Ettlingen.) (Ber. Chem. Ges. **13.** 1220—23. 28. Juni. Freiburg i. B.)

Apparat zur Bestimmung der Dampfdichte von OTTO PETTERSSON und GERHARD EKSTRAND (Fig. 12 Taf. V.). Das von den Vff. beschriebene Verfahren soll die Schärfe der ... thermostatischen Methode von R. BUNSEN mit der Einfachheit der Methode von V. MEYER vereinigen. Im Princip ist sie identisch mit der Dumas'schen Methode. Ein Gefäss A von 115—140 ccm Inhalt wird genau gewogen, nachdem es einmal mit trockener Luft, das andere Mal mit dem trockenen Dampf der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt worden ist. Das Gefäss A wird von einer weiten, aber sehr dünnen Glasröhre (am besten von einer grossen Proberöhre) geblasen, nachdem man daran das Röhrenstück ab angelöthet hat. A wird mit ausgekochtem Wasser bis an den Feilstrich m gefüllt und gewogen. Dann wird das Wasser entfernt und durch eine haarfeinausgezogene Röhre, welche bis an den Boden von A reicht, trockne Luft in denselben eingeleitet. Durch Wägen von A erhält man das Gewicht des Wassers und folglich das Volumen des Gefässes bis an die Marke m bei gewöhnlicher Temperatur. Dann wird das Rohr bei m capillar ausgezogen. Man fertigt zugleich eine zweite, vollkommen ähnliche Röhre, welche als Tara dienen soll und zweckmässig einige Decigramme leichter ist als A. Wir bezeichnen die Tara mit A_1. A und A_1, welche nur annähernd gleich gross sein müssen (das Volumen von A_1 braucht man nicht einmal zu kennen), werden nun auf die Schalen einer empfindlichen Wage gelegt und das Gleichgewicht genau durch Gewichte hergestellt. Temperatur und Barometerstand werden abgelesen und A_1 an der äussersten Spitze zugeschmolzen. Da das Volumen von A vorher bekannt ist, berechnet man leicht das Gewicht des luftleeren Gefässes. A, welches immer noch trockne Luft enthält, wird dann mit feinen Kupferdrähten in der Mitte eines Meyer'schen Mantelrohres B aufgehängt, indem es ringsum von den Dämpfen irgend einer kochenden Flüssigkeit (z. B. Wasser, Toluol, Nitrobenzol u. s. w.) umgeben wird. Wenige Minuten, nachdem die Dampfsäule über die Marke m gestiegen, hat die Luft in A vollkommen die Temperatur des siedenden Dampfes angenommen. Die Spitze des Capillarrohres an A wird dann mit einer Stichflamme zugeschmolzen und das Gefäss aus dem Dampf genommen, mit Alkohol abgewaschen, getrocknet und mit aufgelegter Tara gewogen.

Nach dem Wägen wird die Spitze des Capillarrohres mit einem Diamant abgeschnitten und aufbewahrt. In A wird jetzt eine hinreichende Quantität der zu bestimmenden Flüssigkeit aufgegeben und das Gefäss dann wie vorher in dem Dampf der Flüssigkeit in B erhitzt. Die Luft in A und die überschüssige Flüssigkeit wird als ein feiner Regen aus dem Capillarrohr getrieben; sobald in A nur trockner Dampf von der Temperatur der Umgebung vorhanden ist, bildet sich ein ruhiger Faden von Flüssigkeit in dem herausragenden Theil des Capillarrohres, welches das Dampfvolumen in

vollkommen von der äusseren Luft absperrt, wenn man auch das Experiment stundenlang fortsetzen wollte. In Wirklichkeit braucht man aber nur einige Minuten das Erhitzen fortzusetzen, nachdem der Flüssigkeitsfaden sich gebildet hat, was geschieht, sobald die Dampfsäule in dem Mantelrohr *B* über *m* gestiegen ist. Jetzt muss die Sperrflüssigkeit entfernt werden. An dem Kupferdraht *k* ist entweder ein durchbohrtes, massives Metallstück *l* oder ein Cylinder aus zusammengerolltem Platinblech gelöthet. Dieses wird geglüht und über das Capillarrohr geschoben, wobei die Flüssigkeit in dem Rohr verdampft. Diese Operation wird mehrfach wiederholt, bis keine Spur eines Fadens sichtbar ist. Dann wird die Spitze von *A* zugeschmolzen. Dabei sind einige Vorsichtsmassregeln nothwendig. Das Erhitzen von *B* muss sehr ruhig geschehen, so dass der Dampf nicht über die Mündung des Mantelrohrs steigt. Der obere Theil desselben, *xy*, ist deshalb entweder in einem massiven, eisernen Bügel eingesetzt oder auch ringsum berusst, wodurch die Wärme leichter ausstrahlt und die Condensation des Dampfes erleichtert wird. Der Cylinder darf nicht glühend über das Capillarrohr geschoben werden, weil alsdann der Dampf in *B* sich leicht entzündet. Beim Zuschmelzen von *A* deckt man die Oeffnung von *B* mit einem Schirm von durchbohrtem Eisenblech zu, ebenfalls um den Dampf nicht anzuzünden, und bläst mit der Stichflamme die capillare Spitze rasch zu. Vor dem Wägen wäscht man das Tararohr A_1 ebenso wie *A* mit Alkohol und trocknet sie mit feiner Leinwand. Die Gefässe müssen vor dem Wägen 20—30 Minuten in der Wage liegen bleiben. Die Mengen von Luft und Dampf, welche bei einer bestimmten Temparatur in *A* enthalten sind, werden in dieser Weise leicht ermittelt und das specifische Gewicht des Dampfes bestimmt, ohne andere Versuchsfehler als diejenigen, welche auf der Wägung beruhen und ausserordentlich minimal sind. Mit diesem Verfahren wurde die Dampfdichte des Wassers in siedendem Nitrobenzol bei 214° C. zu 1) = 0,620 und 2) = 0,624 gefunden. Aus dem Gewicht der bei dieser Temperatur in *A* eingeschlossenen Luft lässt sich die Versuchstemperatur leicht berechnen. (Ber. Chem Ges. **13**. 1191—93. 28. [14.] Juni. Upsala.)

Verbesserungen an der Sprengelpumpe, von O. N. Rood. Durch die in Fig. 13 und 14 Taf. V. abgebildeten Verbesserungen ist es dem Vf. gelungen, mit diesem Apparate eine Luftverdünnung von 1 : 90 bis 1 : 100 Million zu erreichen. Die erste Verbesserung (Fig. 14) besteht darin, dass man das Quecksilber, ehe es in das Fallrohr kommt, in eine evacuirte Kugel *B* treten lässt. Hier wird es von anhaftender Luft und Feuchtigkeit befreit, und gelangt dann durch ein fast horizontales Rohr in das Fallrohr *F*. Die zweite Verbesserung ist eine schleifenförmige Ausbiegung *V* (Fig. 13) im Fallrohre, wodurch die Luft verhindert wird, in das auszupumpende Gefäss zurückzugelangen. (Sill. Amer. Journ. [3.] **20**. 57—58. Mitte Juli. [10. Juni.] New-York.)

Nachweisung des Kohlenoxydes in der atmosphärischen Luft mittels Blut, von C. H. Wolff. Der Vf. hat einen kleinen in Fig. 15 Taf. V. abgebildeten Apparat construirt, welcher sich von dem Mitscherlich'schen Kaliapparate wesentlich nur durch die drei eingeschliffenen Glasstopfen *a*, *b* und *c* unterscheidet. Beim Gebrauche wird in den eingezogenen Theil bei *d* etwas Glaswolle eingedrückt und der übrige Theil des Rohres bis *f* mit mittelfeinem Glaspulver gefüllt, von welchem der Staub abgesiebt wurde. Das Glaspulver wird nun mit Wasser befeuchtet, das überschüssige Wasser abgesaugt, dann werden 2 ccm mit 40 Thln. Wasser verdünntes Blut von oben auf das feuchte Glaspulver getröpfelt, so dass es dieses gleichmässig durchdringt. Nun verbindet man den Ansatz *e* mit einem Aspirator, saugt 10 l der zu untersuchenden Luft hindurch, öffnet den Stöpsel bei *c* und tröpfelt von *a* aus so lange Wasser nach, bis unten 3 ccm abgeflossen sind. Es wird dann ein rechteckiges Fläschchen mit geraden Seitenflächen mit dieser Blutlösung, ein gleiches mit ebenfalls auf $^1/_{60}$ verdünntem Blute gefüllt, beide werden mit einem Tropfen Schwefelammonium versetzt, umgeschüttelt und nach etwa 30 Minuten spectralanalytisch untersucht. Bei 3 Thln. CO auf 10,000 sollen noch beide Banden deutlich erkennbar sein. Eine lange haltbare klare Blutlösung für solche Untersuchungen erhält man nach Jägerholm durch Vermischen gleicher Theile defribinirten Blutes und kalt gesättigter Boraxlösung. Ein solches Kohlenoxyd haltiges Blut zeigt die Reaction noch nach 3 Monaten.

Handelt es sich um die Nachweisung von Kohlendunst, so empfiehlt es sich, die zu untersuchende Luft zunächst durch eine Waschflasche mit gelöschtem Kalke anzusaugen, da die sauren Verbrennungsproducte den Blutfarbstoff zerstören, wie bereits Hünefeld in seiner Schrift „*Kohlenoxydblut*“ (Leipzig 1875) beobachtet hat.

Versuche, diese spectralanalytische Untersuchung auch zu quantitativen Bestimmungen zu benutzen, haben bis jetzt zu keinem brauchbaren Resultate geführt. (Correspondenzbl. d. V. analyt. Chem. 1880. **46**; Pol. J. II. Septhft. 456.)

Einfacher Apparat zur Bestimmung der Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen, von F. Stolba. Die Fig. 16 Taf. V. stellt in etwa $^1/_4$ der natürlichen Grösse einen einfachen Apparat für Löslichkeitsbestimmungen dar, der dem Vf. schon wiederholt gute Dienste geleistet hat, und auf den er sich bei einigen späteren Arbeiten berufen wird. *A* ist ein oben und unten offener Glaskörper, in welchem sich ein offenes eingeschmolzenes Glasröhrchen *r* von entsprechender Weite befindet, welches etwa die $^2/_3$fache Länge der grösseren Höhlung besitzt. Vf. wendet je nach Bedarf grössere und kleinere Glaskörper an, z. B. für die Bestimmung der

Löslichkeit schwer löslicher Stoffe solche von ziemlich bedeutendem Volumen. Das angeschmolzene Glasröhrchen kann unter Umständen durch ein solches ersetzt werden, welches mittels Kautschuk mit einem ähnlichen passenden Glaskörper verbunden ist. Der Körper A ist durch ein gutes Kautschukröhrchen c mit dem Trockenrohre B verbunden. Das Trockenrohr B wird von dem weiteren Röhrchen aus mit einer passenden Trockensubstanz gefüllt, z. B. mit kleinen Stückchen Chlorcalcium oder mit Kupfervitriol-Bimsstein, wobei zu beachten ist, dass sowohl in die Spitze bei d als auch oberhalb der Trockensubstanz bei n etwas lockere Baumwolle kommt, damit der Inhalt sich bei der Neigung des Rohres B nirgends herausfallen kann. Der gebogene Draht t muss hinreichend fest sein, um das Ganze auf dem Häkchen der Wagschale mit Sicherheit aufhängen und abwägen zu können. Sollte das Kautschukröhrchen c an irgend einem Ende nicht sicher genug schliessen, so umwickelt man es mit sogen. Blumendrahte.

Der Gebrauch des Apparates ist dieser.

Man bereitet zunächst die betreffende gesättigte Lösung in einem passenden Gefässe für die bestimmte Temperatur mit allen jenen als bekannt vorausgesetzten Vorsichtsmassregeln, ohne welche die ganze Arbeit werthlos wäre. Während dem wird der ganze vorgerichtete Apparat tarirt oder abgewogen. (Vf. pflegt beim Tariren fein gestossenes Zink anzuwenden.) Nunmehr wird an dem unteren Ende die Filtrirschicht angebracht. Vf. leistete in den meisten Fällen ein dichter, gut ausgewaschener Shirting gute Dienste. Jedenfalls muss man sich vorher durch Versuche überzeugen, ob die betreffende Waare dem Zwecke genügt. Verf. bindet das offene Ende mit einem passenden Stückchen mittels Zwirnfaden dicht an und schneidet den Ueberschuss nahe an den Fäden ab. An Stelle des Shirting kann man passende Leinwand, zuweilen auch Baumwolle, Glaswolle und lockeren Asbest verwenden, in welch letzterem Falle das Ende bei a behufs Aufnahme der Filtersubstanz kugelförmig aufgeblasen sein muss. Der ganze Apparat wird nun mit einem Halter gefasst, schief geneigt und der untere Theil von A, namentlich aber a in einer Schale auf die entsprechende Temperatur des Versuches erwärmt. Gleichzeitig verbindet man das offene Ende von B, nämlich i, mittels eines Kautschukröhrchens mit einem entsprechend langen, beiderseits offenen Glasröhrchen, welches zum Aufsaugen der Flüssigkeit dienen muss. Ist alles gehörig vorgerichtet, so taucht man das Ende a in die gesättigte vorgerichtete Lösung so weit als erforderlich ein und saugt langsam, um jedes Spritzen zu vermeiden, so viel Flüssigkeit ein, dass sie etwa 4 mm unter der Mündung von r steht. Man zieht nunmehr A heraus, trennt durch einen Messerschnitt die Filterschicht ab und stülpt sofort über das ganze untere Röhrchen a ein bereit gehaltenes, unten mit einem massiven Glasstabe geschlossenes Stückchen Kautschukrohr oder einen solchen Kautschukstöpsel. Beide müssen jedoch das Röhrchen vollkommen dicht schliessen. Nunmehr kann man den unteren Körper A durch Einsenken in kaltes Wasser abkühlen, ohne besorgen zu müssen, dass durch das offene Röhrchen r Wasser eindringen könnte. Ist das Filtrat gekühlt, so trennt man das Saugröhrchen bei i ab, trocknet A durch Abwischen und reinigt das Innere des Röhrchens r mittels einer Papierrolle, wonach man den Apparat wägt. Da man sonach das Gewicht der gesättigten Lösung kennt, so braucht man nunmehr das Gewicht der gelösten Substanz zu bestimmen, um die Daten zur Lösung der gestellten Aufgaben zu besitzen.

Man löst nunmehr B sammt c von A ab, befettet leicht das c anliegende Ende und entleert A. Um den Rest der Lösung zu gewinnen und etwa ausgeschiedenes Salz in Lösung zu bringen, verbindet man das Ende a mittels eines Kautschukröhrchens mit einer Spritzflasche, die nach Bedarf heisses oder kaltes Wasser führt, lässt eine kleine Menge eintreten, schwenkt um, entleert durch das andere Ende und wiederholt die Operation, bis alles Lösliche aus A beseitigt worden.

Die Bestimmung der gelösten Substanz geschieht je nach der Natur des Stoffes durch Verdampfen, oder wo es angeht, durch Maassanalyse. Man trocknet r im Innern ab, stellt den Apparat zusammen und wiederholt den Versuch, da es bei Löslichkeitsbestimmungen immer rathsam ist, den Versuch zu wiederholen. Verf. erhielt mit diesem Apparate stets eine sehr gute Uebereinstimmung der Resultate. (Sitzungsber. d. k. böhm. Ges. d. W. [9.*] April. Sep.-Abdr.)

Apparat zur Verhütung des zu weiten Eindampfens von Flüssigkeiten, zugleich als Sicherheitsvorrichtung für Wasserbäder und Trockenapparate von Max Süss. (Fig. 17 und 18. Taf. V.) E. Geyer (75, 497) hat eine Vorrichtung veröffentlicht, welche den angestrebten Zweck, wie Vf. sich überzeugt hat, vollkommen erreicht. Ihre Anwendung hat Vf. zu kleinen Vereinfachungen geführt, die durch die Abbildungen veranschaulicht werden. Um den Apparat Fig. 17 in Thätigkeit zu setzen, verschliesst man das Rohr b mit dem Finger, bläst durch a Wasser aus g in die Kugel k und taucht zur selben Zeit das Rohr f in den Trockenappprat oder in die Abdampfschale ein. Dadurch steigt etwas Flüssigkeit im Rohre f an und verhindert das Zurückfliessen des Wassers aus k nach g. Durch a wird das zur Heizung verwendete Gas in den Apparat eingeführt und durch b zum Brenner abgeleitet. Ist die Flüssigkeit in der Abdampfschale oder im Trockenapparat so weit eingedampft, dass das untere schief abgesprengte Ende des Rohres f frei wird, so steigt Luft in die Röhre f und bewirkt das Zurückfliessen des Wassers von k nach g und damit die Absperrung des Gaszuflusses. Noch einfacher ist der Apparat Fig. 18, der auf dieselbe Weise in Gang gesetzt wird. (Z. anal. Ch. 19, 312—13. Ende Juni [Dec. 1879]. Wien.)

Apparat zur Werthbestimmung des Zinkstaubes, von F. Beilstein und L. Jawein, (Fig. 19. Taf. V.) (s. S. 426.) Das in einem Röhrchen abgewogene Zink (2—3 g) bringt man in eine Glasbüchse *A*, giesst die Salzsäure (spec. Gew. = 1;10) hinein (11 ccm auf je 1 g Zink) und verschliesst die Büchse durch einen Kautschukstöpsel, durch welchen das Entwickelungsrohr *a* hindurchgeht. Dasselbe ist durch einen Kautschukschlauch mit dem Rohre *c* verbunden, welches kurz unter dem Stöpsel der Flasche B mündet. In demselben Stöpsel befindet sich das zweimal gebogene Rohr *b*, das — so weit es in die Flasche B hineinragt — mit einer Theilung in Cubikcentimeter versehen ist. Die Flasche B besitzt bei *d* eine durch Kautschukschlauch und Quetschhahn verschliessbare Abflussröhre. *A* und B befinden sich in geräumigen, mit Wasser gefüllten Behältern, um stets auf gleicher Temperatur erhalten zu werden.

Bei Beginn des Versuches wird die Flasche B mit Wasser gefüllt und *A*, nach dem Einbringen von Zink und Salzsäure, in den Wasserbehälter gestellt. Durch das Aufsetzen des Stöpsels in *A* ist natürlich ein Druck im Apparat entstanden und das Wasser im getheilten Rohre gestiegen. Aendert sich der Stand des Wassers im Rohre *b* nicht mehr, so lässt man aus *d* Wasser ab, bis das Wasser in der Flasche B und im Rohre *b* auf gleichem Niveau steht. Jetzt wird die Büchse *A* aus dem Wasser herausgenommen und durch Neigen derselben Salzsäure zum Zink gebracht. Augenblicklich beginnt die Wasserstoffentwickelung, und es fliesst bei *e* Wasser ab, welches man in einem tarirten Kolben auffängt. Um das Kühlwasser nicht unnütz zu erwärmen, lässt man die Büchse *A* während des Lösens des Zinks ausserhalb stehen und bringt sie nur zuletzt wieder in das Wassergefäss zurück. Bleibt der Stand des Wassers im Rohre *b* unverändert, so lässt man aus *d* in den tarirten Kolben so lange Wasser ausfliessen, bis wieder ein gleiches Niveau in B und *b* erreicht ist. Nun liesst man den Barometerstand ab, notirt die Temperatur des Wassers im Behälter von B und wägt das verdrängte Wasser auf einer Tarirwage, welche bei 1 kg Belastung noch 1,0 g angiebt. (Ber. Chem. Ges. **13**, 948—49. 24. [12.] Mai. Petersburg.)

Apparat zur Bestimmung der Zähigkeit von Schmierölen, von Ferd. Fischer. (Fig. 20. Taf. V.) Zu der Untersuchung, über welche auf S. 553 berichtet wurde, hat sich Vf. folgenden Apparates bedient. Das Ausflussrohr des Kupfercylinders *A* besteht aus einem 1,2 mm weiten und 5 mm langen Platinröhrchen, welches von einem dickeren Kupferrohr *a* eingeschlossen ist. Dasselbe ist oben trichterförmig erweitert und kann durch den Kegel *c* geschlossen werden, dessen Stiel in einer mit 3 Armen *o* am Gefässe *A* befestigten Führung auf und ab geschoben werden kann. Das innere Gefäss *A* ist durch 3 Blechstreifen *e* mit dem äusseren *B* verbunden, welches auf drei 11 cm hohen Füssen ruht. Beim Gebrauch wird das Gefäss *A* bis zu einer Marke mit 65 ccm des zu prüfenden Oeles gefüllt, das Gefäss *B* mit kaltem oder erwärmtem Wasser gefüllt und das Oel mit einem empfindlichen Thermometer umgerührt, bis es, wie auch das äussere Wasser, die gewünschte Temperatur hat. Nun wird ein 50 ccm-Fläschchen mit engem Halse unter die Ausflussöffnung gestellt, der Stopfen *c* gehoben und die Zeit bestimmt, bis zu welcher genau 50 ccm ausgeflossen sind. Das aus dem Gefäss *B* herausragende Ende des Rohres ist erweitert, der die Ausflussgeschwindigkeit bedingende cylindrische Theil desselben hat daher dieselbe Temperatur wie die Versuchsflüssigkeit, so dass man mit dem kleinen Apparate durchaus übereinstimmende Angaben erhält. (Pol. J. **236**. S. 494. Mitte Mai. Hannover.)

Modification des Meyer'schen Apparates zur Dampfdichtebestimmung, von J. Piccard. Sobald der Apparat (Fig. 21. Taf. V.) eine nur annähernd constante Temperatur angenommen hat, führt man die Substanz durch den Schlauchverschluss *a* vorläufig nur bis *b* in eine horizontale Seitenröhre ein, welche durch ein Stück Carton *c* vor aufsteigender Wärme geschützt ist. Alsdann wartet man ruhig ab, bis Wärme, Druck und Wasserniveau ihr vollkommenes Gleichgewicht gefunden haben. Nöthigenfalls kann durch weiteres Einschieben des Glasstabes *a* das Wasserniveau in *d* genau bis zur Ausmündung der Entwicklungsröhre eingestellt werden, wodurch die Uebelstände jenes schädlichen Raumes und die Nothwendigkeit einer sehr engen Röhre, somit auch jede Reibung und Druckdifferenz wegfallen. Erst wenn alles fertig hergestellt und die Messröhre aufgesetzt ist, wenn gar keine Aenderung im Volum sich zeigt, lässt man durch leichtes Neigen der horizontalen Röhre das Eimerchen hinuntergleiten und legt sie in ihre ursprüngliche Lage wieder hin. Es ist nur zu beachten, dass die seitliche Röhre, die als Wartplatz für die Substanz dient, sanft und offenwinklig gebogen und die verticale Röhre an ihrem oberen Ende ein wenig trichterförmig erweitert sei, damit das Eimerchen an der Verbindungsstelle nicht hängen bleibt. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1079—80. 14. Juni [Mai]. Basel.)

Ueber krystallinisches Hämoglobin, von G. Hüfner. (Fig. 22 und 23 Taf. V.) Abbildungen von unter dem Mikroskope beobachteten Hämoglobinkrystallen aus Menschenblut. (Vergl. S. 694.) (Z. physiol. Chem. **4**. 382—83. Ende Aug. [Juli.] Tübingen.)

Apparat zur Schaumweinbereitung, von Eduard Gressler. (Fig. 24 u. 25 Taf. V.) Zur bequemen Herstellung von Schaumwein entwickelt Verf. die Kohlensäure im Weine selbst aus Kaliumdicarbonat und Weinsäure. Die grösseren Apparate von 8 l Inhalt und mehr bestehen aus dem Mischgefässe *a* (Fig. 24) und dem festgeschraubten Deckel *b* mit angelöthetem Rohre *c*, sämmt-

lich aus mit Zinn belegtem Kupfer hergestellt. Das siebartig durchlöcherte, oben offene Zinngefäss *d* ist zur Aufnahme des Kaliumdicarbonates bestimmt. Die kleineren Apparate von 3 l Inhalt und weniger aus Thon und Glas sind ähnlich eingerichtet, wie Fig. 25 zeigt. Der Hals *c* der Flasche *a* trägt den Messingring *n*, über welchen der die Abfüllvorrichtung tragende Deckel *e* geschraubt wird. Die Verbindung des Steigrohres *g* mit dem Abflussrohre *k* kann in beiden Apparaten durch den mit Gummiplatte gedichteten Niederschraubhahn *f* unterbrochen werden. Zum Gebrauche wird der Hahndeckel vom Hahnboden *e* abgeschraubt, dieser und das Steigrohr g entfernt, das Gefäss *d* herausgenommen und nun der Wein mit der erforderlichen Menge Weinsäure, Zucker, Cognac und dergl. eingefüllt. Dann wird das mit der nöthigen Menge Kaliumdicarbonat versehene Gefäss *d* wieder eingesetzt, Steigrohr und Hahnboden eingefügt und der Deckel aufgeschraubt. Der Apparat wird nun einige Male umgeschüttelt, um das Dicarbonat in Lösung zu bringen. Nach 12 bis 24 Stunden hat sich der gebildete Weinstein abgeschieden, so dass der klare Schaumwein abgezogen werden kann. (D. P. 7042 vom 29. Oct. 1878; Pol. J. **237**. 48. Juli.)

Ueber die Anwendung des dynamo-elektrischen Stromes zur Schmelzung schwerflüssiger Stoffe in beträchtlichen Mengen, von C. William Siemens. (Fig. 16 und 17 Taf. VI.) Der Apparat besteht aus einem gewöhnlichen Schmelztiegel *T* von Graphit oder einem anderen sehr schwer schmelzbaren Materiale, welcher in ein auf einem Dreifuss stehendes metallisches Gefäss oder äussere Hülle *H*, unter Ausfüllung des Zwischenraumes mit gestossener Holzkohle oder mit einem anderen schlechten Wärmeleiter eingesetzt ist. Durch den Fuss des Schmelztiegels ist ein Loch gebohrt, durch welches ein Stab von Eisen, Platin oder von Gaskohle, wie solche zur elektrischen Beleuchtung gebraucht wird, eingeführt ist. Der Deckel des Schmelztiegels ist ebenfalls durchbohrt, um die negative Elektrode aufzunehmen, als welche vorzüglich ein Cylinder von gepresster Kohle von vergleichsweise beträchtlichen Abmessungen gewählt wird. An dem einen Ende *A* eines in der Mitte unterstützten Balkens *AB* ist die negative Elektrode durch einen aus Kupfer oder aus einem anderen guten Leiter der Elektricität hergestellten Streifen aufgehängt, während am anderen Ende B des Balkens ein hohler Cylinder von weichem Eisen befestigt ist, welcher sich vertikal in einer Drahtspule *S* frei bewegen kann, die einen Gesammtwiderstand von etwa 50 Ohm'schen Einheiten darbietet. Durch ein Lauf- oder Gleitgewicht *G* kann das Uebergewicht des nach der Drahtspule hin liegenden Balkenarmes so verändert werden, dass es die magnetische Kraft, mit welcher der hohle Eisencylinder in die Solenoidrolle *S* hineingezogen wird, ausgleicht. Ein Ende der Drahtspule ist mit dem positiven, das andere Ende mit dem negativen Pole des elektrischen Bogens verbunden. Da die Rolle von hohem Widerstande ist, so ist die Kraft, mit der sie auf den Eisencylinder anziehend wirkt, der elektromotorischen Kraft zwischen beiden Elektroden, oder in anderen Worten dem Widerstande des elektrischen Bogens selbst proportional. Der Widerstand des Bogens wird dadurch nach Belieben bestimmt und innerhalb der Grenzen, welche die Kraftquelle zulässt, festgestellt, dass man das Gewicht auf dem Balken verschiebt. Vergrössert sich aus irgend welcher Ursache der Widerstand des Bogens, so gewinnt der durch die Drahtspule gehende Strom an Kraft, die magnetische Anziehung überwindet das entgegenwirkende Gewicht und verursacht dadurch, dass die negative Elektrode tiefer in den Schmelztiegel eintaucht, während, wenn der Widerstand unter die gewünschte Grenze sinkt, das Gewicht den Eisencylinder in die Spule zurücktreibt, wodurch sich die Länge des Bogens so lange vergrössert, bis das Gleichgewicht zwischen den wirkenden Kräften wieder hergestellt ist.

Versuche mit langen Drahtspulen haben gezeigt, dass innerhalb einer Bewegung von mehreren Zollen, d. i. innerhalb derjenigen Grenzen, wo der Cylinder eben in die Rolle eingetreten ist, bis zum Punkte, wo er etwas über die halbe Eintauchung in dieselbe hinaus gelangt ist, die Anziehungskraft auf den Eisencylinder nur in einem ganz geringen Grade veränderlich ist, welcher Umstand eine nahezu gleichmässige Wirkung auf den Bogen innerhalb mehrerer Zolle ermöglicht. Fig. 17 stellt die anziehende Wirkung einer solchen Drahtspule auf ihren Eisenkern dar; die Abscissen sind die Tiefen der Eintauchung des obersten Endes des Eisenkernes in Millimetern, die Ordinaten die Anziehungskraft in Grammen.

Diese automatische Regulirung des Bogens ist für die Erlangung vortheilhafter Ergebnisse der elektrischen Schmelzung von grosser Wichtigkeit; ohne dieselbe würde der Widerstand des Bogens ausserordentlich schnell mit der Zunahme der Temperatur der erhitzten Atmosphäre im Schmelztiegel abnehmen, und es würde dann in der dynamoelektrischen Maschine zum Nachtheil des elektrischen Schmelzofens Wärme erzeugt werden. Andererseits würde die plötzliche Abnahme des elektrischen Widerstandes des unter Schmelzung befindlichen Materials eine plötzliche Vergrösserung des Widerstandes des Bogens, wahrscheinlich ein Erlöschen des letzteren verursachen, wenn diese selbstregulirende Wirkung nicht stattfände.

Eine andere wichtige Bedingung des Erfolges der elektrischen Schmelzung besteht darin, dass das zu schmelzende Material den positiven Pol des elektrischen Bogens bildet. Es ist ja bekannt, dass es der positive Pol ist, an dem die Wärme hauptsächlich erzeugt wird, und es findet die Schmelzung des den positiven Pol bildenden Materials sogar statt, ehe der Schmelztiegel selbst zu demselben Grade erhitzt ist. Diese Anordnung ist natürlich nur auf das Schmelzen von Metallen und anderen elektrischen Leitern, wie Metalloxyden, anwendbar, welche meistentheils die Materialien sind, die in metallurgischen Verfahren behandelt werden. Bei Behandlung von nichtleitenden Erd-

oder von Gasen wird es nothwendig, für einen nicht zerstörbaren positiven Pol zu sorgen, etwa für einen solchen aus Platin oder Iridium, der indessen selbst der Schmelzung unterworfen sein und einen kleinen Teich am Boden des Schmelztiegels bilden kann.

In einem solchen elektrischen Schmelzofen wird natürlich einige Zeit gebraucht, um die Temperatur des Schmelztiegels selbst bis auf einen beträchtlichen Grad zu bringen, aber es ist überraschend, wie schnell eine Anhäufung von Hitze stattfindet. Beim Arbeiten mit einer modificirten mittelgrossen Dynamomaschine, die im Stande ist, einen Strom von 36 Weber'schen Einheiten mit einem Aufwande von vier Pferdestärken Kraft zu erzeugen, und welche bei ihrer Benutzung zur Beleuchtung ein Licht von 6000 Kerzenstärken hervorbringt, findet man, dass ein in nicht leitendem Material eingesetzter Schmelztiegel von ungefähr 20 cm Tiefe in weniger als einer Viertelstunde auf Weissglühhitze gebracht wird, und dass die Schmelzung eines Kilogrammes Stahl in sage einer weiteren Viertelstunde bewirkt wird, während nachfolgende Schmelzungen in etwas kleineren Zeiträumen gemacht werden.

Durch Anwendung eines Poles von dichter Kohle kann die sonst rein chemische Reaction, welche man zur Ausführung zu bringen beabsichtigt, durch die Loslösung von Kohlentheilchen von der Elektrode gestört werden; und wenn auch die Aufzehrung des negativen Poles in einer vollständig neutralen Atmosphäre ausserordentlich langsam vor sich geht, kann es doch nothwendig werden, an seine Stelle einen solchen negativen Pol zu setzen, welcher keine Substanz an den Bogen abgiebt. Man hat für diesen Zweck (ebenso wie auch beim Bau elektrischer Lampen) einen Wasserpol, oder ein Rohr von Kupfer angewendet, durch welches ein Abkühlungsstrom von Wasser fliessen gelassen wird. Derselbe besteht einfach aus einem steifen Kupfercylinder, der am unteren Ende geschlossen ist und ein inneres, bis nahe zum Boden reichendes, zur Einführung eines Wasserstrahles dienendes Rohr enthält. Das Wasser tritt dabei durch biegsame Gummirohre ein und aus. Da diese Rohre aus einem nicht leitenden Materiale von geringem Querschnitte bestehen, ist der Verlust an Strom von dem Pole zum Wasserbehälter so gering, dass er ganz vernachlässigt werden kann. Auf der anderen Seite wird bei Benutzung des Wasserpoles etwas Verlust an Wärme durch Ueberleitung verursacht, aber dieser Verlust verringert sich mit steigender Hitze des Schmelzofens umsomehr, als der Bogen länger wird, und der Pol mehr und mehr sich in den Deckel des Schmelztiegels zurückzieht.

Eine Berechnung der zur Erzeugung des elektrischen Stromes mittels einer dynamo-elektrischen Maschine nöthige Kraft (4,25 Pferdestärken im Vergleiche mit der erzielten Wirkung ergiebt das Resultat: dass man mit einem Pfund Kohle nahezu ein Pfund Gussstahl schmelzen kann). Wird Stahl in Schmelztiegeln in einem gewöhnlichen Gebläseofen geschmolzen, so braucht man zu einer Tonne Metall $2^1/_2$—3 Tonnen besten Kokes. Im Regenerativofen genügen für eine Tonne Stahl 12 Ctr. Kohle. Der elektrische Schmelzofen darf daher für ökonomischer, als der gewöhnliche Gebläseofen betrachtet werden und würde unter Berücksichtigung einiger zufälliger, nicht mit in Rechnung gebrachter Verluste, was die Oekonomie an Brennmaterial anbelangt, beinahe der des Regenerativofen gleichkommen.

Es sprechen indessen noch die folgenden Vortheile zu Gunsten des Verfahrens: 1. Dass der erreichbare Hitzegrad theoretisch unbegrenzt ist. 2. Dass die Schmelzung in einer vollkommen neutralen Atmosphäre vor sich geht. 3. Dass das Verfahren im Laboratorium ohne viel Vorbereitung und unter dem Auge des Beobachters vorgenommen werden kann. 4. Dass bei Benutzung der gewöhnlichen schwer schmelzbaren Materialien die praktisch erreichbare Grenze der Hitze sehr hoch liegt, da im elektrischen Schmelzofen das schmelzende Material eine höhere Temperatur als der Schmelztiegel selbst hat, während im gewöhnlichen Verfahren die Temperatur des Schmelztiegels diejenige des darin geschmolzenen Materials übersteigt. (Electr. Z. **1**. 325—28. Sept. London.)

Ueber einige Apparate, welche der Vf. zu thermischen Bestimmungen benutzt hat, von Berthelot. Der in Fig. 3 Taf. VI abgebildete Apparat hat dem Vf. zur Bestimmung der Bildungswärme des gasförmigen Terebenthenchlorhydrats gedient im Jahre 1853. Der andere, in Fig. 4 dargestellte, wurde in verschiedenen Fällen angewandt, wo es sich darum handelte, zu entscheiden, ob bei der Einwirkung zweier Gase, z. B. Chlorwasserstoff und Wasserdampf (bei 130°) Wärme entwickelt wird. (Ann. Chim. Phys. [5.] **20**. 531—35. Aug.)

Temperaturveränderung beim Auflösen von Salzen, von Max Rosenfeld als Vorlesungsversuch. (Fig. 4 Taf. VI.) Das Kölbchen *a*, in dem das Auflösen der Salze vorgenommen wird, fasst 100 ccm; die Röhren *b* und *c* haben eine lichte Weite von 3—4 mm und eine Höhe von etwa 70 cm, das Gefäss *d* von 40 ccm Inhalt ist mit gefärbter Flüssigkeit (Chamäleonlösung) ganz gefüllt. Findet nun beim Lösen eines Salzes Wärmeentwickelung statt, so steigt die Flüssigkeit durch den Druck der im Kölbchen ausgedehnten Luft in der Röhre *c* in die Höhe; bei auftretender Temperaturerniedrigung erhebt sich infolge der Verdichtung der Luft im Kölbchen die Flüssigkeitssäule in der Röhre *b*. (Ber. Chem. Ges. **13**, 1475 26. [16.] Juli, Teschen.)

Apparat zur Herstellung von Brom von den Vereinigten chemischen Fabriken in Leopoldshall. In einem entsprechenden Behälter aus Sandstein oder Thon (Fig. 5 Taf. VI) wird der Raum über dem Siebboden *f* mit Thonkugeln oder Kokesstücken, über welche sich die durch

das Rohr *l* zufliessende Bromlauge ergiesst. Durch das Rohr *o* wird Chlor und durch das Rohr *d* Wasserdampf zugeführt; die nicht absorbirbaren Gase entweichen durch das Rohr *h*, während die erschöpfte Flüssigkeit durch das Rohr *k* abfliesst. Die bromhaltige Flüssigkeit kann man auch dadurch dem Chlorstrom fein vertheilt entgegenführen, dass man sie terrassenförmig in dem Apparat herunterfallen lässt. — Die Wirkungsweise des Apparates ist dieselbe wie bei derjenigen von FRANK **78.** (90) und von MÜLLER und BÖCKEL **80.** (176). (D. P. 9353 v. 18. Juli 1878, Pol. Journ. **237,** 233.)

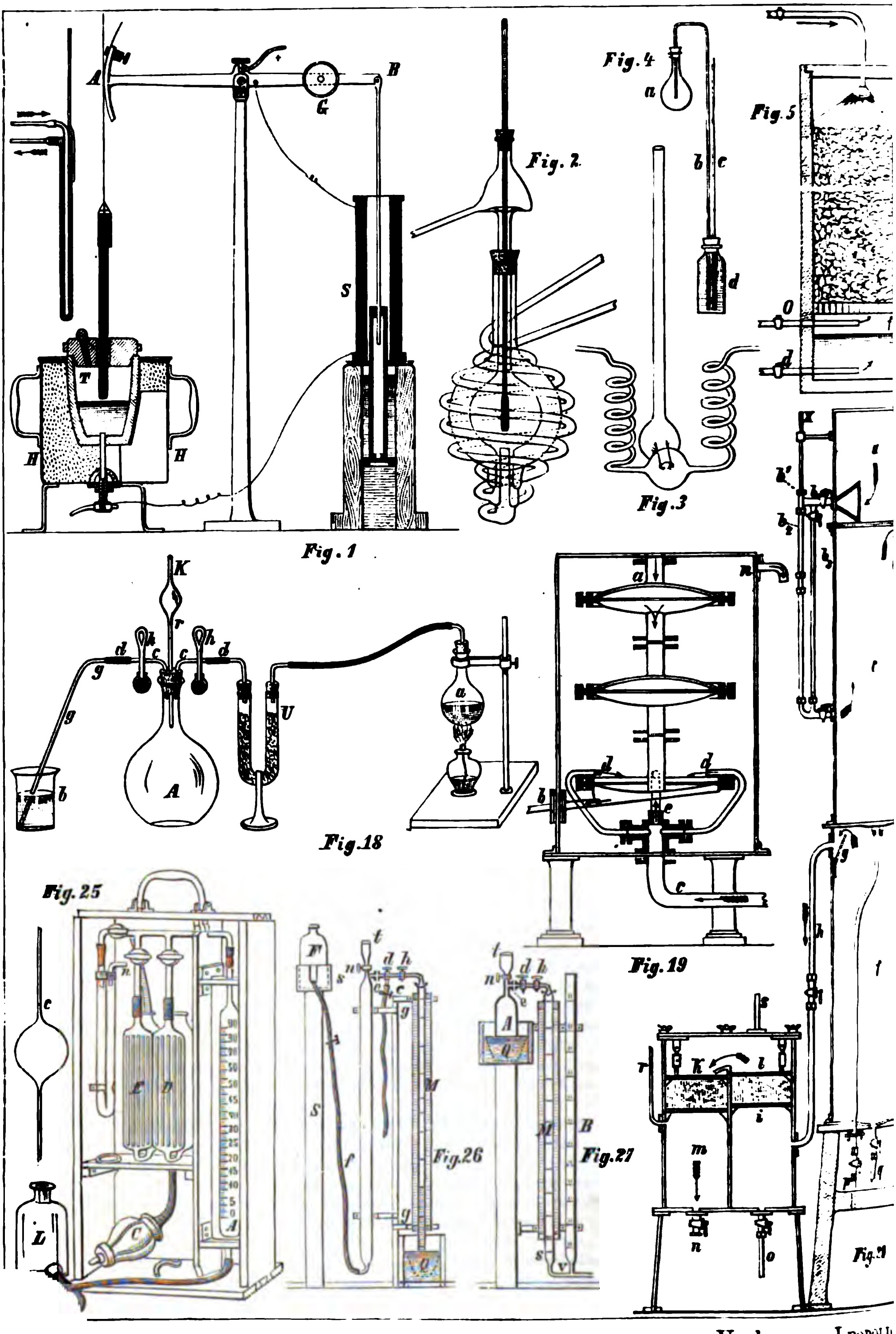
Azotometer und Sprengelpumpe zur Benutzung bei der Bestimmung des Stickstoffes als Gas, von S. W. JOHNSON und E. H. JENKINS (Fig. 6 u. 7 Taf. VI). — Das *Azotometer* (Fig. 7) besteht aus einer Bürette von 120 ccm Inhalt, in Fünftelcubikcentimeter getheilt, am oberen Ende mit einem Glashahn geschlossen, das untere Ende ist mittelst eines durchbohrten Kautschukstöpsels von $1^3/_4$ Zoll Länge und $1^1/_2$ Zoll Durchmesser, mit einer anderen zweiarmigen Röhre verbunden, deren einer Arm *D* bestimmt ist, die Gasausströmungsröhre der Luftpumpe aufzunehmen; der andere Arm ist durch ein Seitenrohr und einen Kautschukschlauch mit einem Glasgefäss *F* von 200 ccm Inhalt verbunden, welches mit Kalilauge gefüllt wird. Endlich ist die Bürettenröhre mit einer weiteren Röhre *L* umgeben, welche mit Wasser von bestimmter Temperatur gefüllt wird.

Die *Sprengelpumpe* ist in folgender Weise modificirt: (Fig. 6) *A* ist das Quecksilbergefäss, unten mit Kautschukstöpsel verschlossen. Die 4 Zoll lange Röhre *B* verbindet dasselbe durch einen Kautschukschlauch mit der 30 Zoll langen Röhre *D*, welche wiederum durch den 6 Zoll langen Kautschukschlauch *E* mit der senkrechten Glasröhre *F* verbunden ist. *G* ist ein $1^1/_2$ Zoll langes Stück eines Verbrennungsrohres, oben und unten durch Kautschukstöpsel verschlossen. Durch den unteren Stöpsel geht das Rohr *F* und die 45 Zoll lange Fallröhre *H*, welche durch Kautschukschlauch mit dem 7 Zoll langen Gasausströmungsrohr *K* verbunden ist. Die Röhren *H* und *K* haben einen Durchmesser von $1^1/_2$ mm, *F* ist 2 mm weit und *D* noch etwas weiter. Die Verbindung von *G* mit *H* und *F* muss äusserst dicht sein. Durch den oberen Stöpsel von *G* ist die, einen Decimeter weite, umgebogene Glasröhre *I* geführt, welche mit der Verbrennungsröhre verbunden wird. Die Kautschukröhren zwischen *B* und *D* und zwischen *E* und *F* sind mit Schraubenquetschhähnen versehen. (Amer. Chem. Journ. **2.** 28. u. 29. April.)

Apparat zur Messung der Verbrennungswärme durch Detonation, von BERTHELOT. (Fig. 8—15 Taf. VI.) Diesen Apparat hat Verf. zur Bestimmung der Bildungswärme der Oxyde des Stickstoffes, des Cyans, der Cyanwasserstoffsäure, der wichtigsten Kohlenwasserstoffe, des Methyläthers und der organischen Basen benutzt (**79.** 418; **80.** 321. 497. 581. 582). Fig. 8 zeigt die calorimetrische Bombe im Längsschnitte. Ihre Capacität beträgt 218 ccm, ihr Wasserwerth 51 g. Sie besteht aus einem Recipienten B'B' und einem Deckel BB (Fig. 9), beide fest zusammengeschraubt bei *OO*; alles ist aus Stahlblech von 2,5 mm Dicke, im Inneren galvanoplastisch mit einer sehr dicken Goldschicht bedeckt, die ungefähr 22 g wiegt und bis jetzt allen Detonationen widerstanden hat. Der Deckel trägt seitlich eine isolirende Adjustirung von Elfenbein *i*, durch die ein Platindraht *ff* geht, zum Durchschlagen des elektrischen Funkens bestimmt. Die Gase werden eingeführt und extrahirt mittels einer Quecksilberpumpe, die mit einem Eudiometer verbunden ist. Hierzu dient die Oeffnung *p*, die durch eine Schraube *VV*, welche mit einem Knopfe *C* und einem Kanale *KK'* versehen ist, beliebig verschlossen werden kann. Fig. 10 zeigt die Bombe an ihrem Platze im Calorimeter mit ihren Trägern und gläsernen Dreiweghähnen zur Ein- und Ausführung der Gase bestimmt.

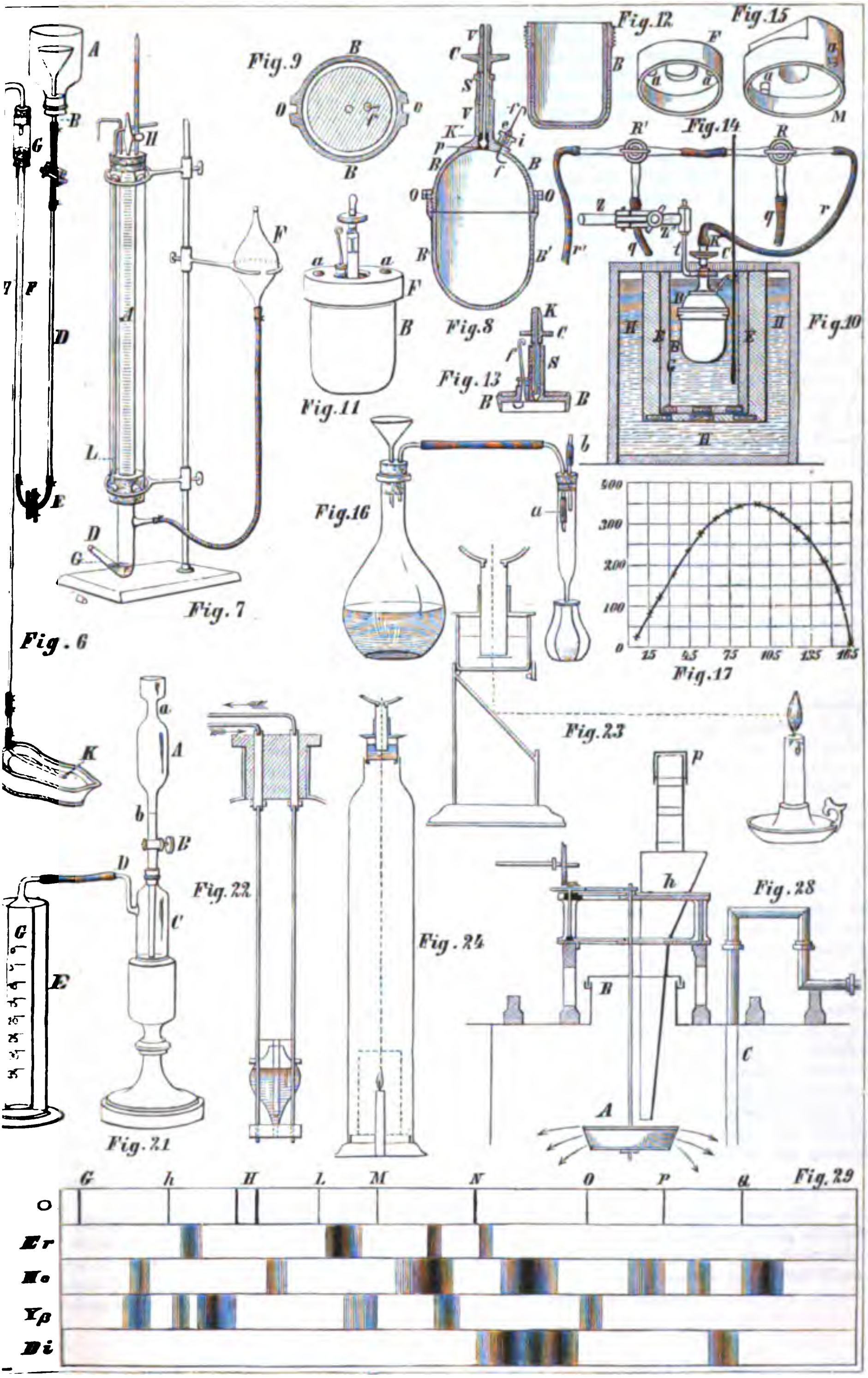
Verf. hat noch einen zweiten Apparat (durch GOLAZ) construiren lassen, der innen mit einer dicken Schicht von Platin ausgekleidet ist. Die Schraube mit ihrer Röhre sind ganz aus Platin, wodurch der Einführung von Chlor, schwefelhaltigen und sauren Gasen möglich ist. Die Construction dieser Platinschraube ist ein wahres Meisterwerk. Fig. 11 zeigt den Apparat in ganzer Ansicht, Fig. 12 den Recipienten allein, Fig. 13 den Deckel mit der Schraube, Fig. 14 den über den Deckel greifenden Muff, und Fig. 15 den Schlüssel *M*, der mittels der beiden Stifte *a'*, *a'*, die in *a a* (Fig 11) eingreifen, den Muff fest anzuziehen gestattet. Letzterer kommt nicht mit in's Calorimeter. Dieser zweite Apparat hat eine Capacität von 258 ccm, er besteht aus 662 g Platin und 419 g Stahl und ist gleich 70,4 g Wasser. (C. r. **91.** 188—91. [26.*] Juli.)

Einfache Vorrichtung zum Filtriren unter Druck, (Fig. 16. Taf. VI.) *C* ist ein Gummiballon oder eine Gummikugel mit ziemlich starken Wänden, in welcher sich, luftdicht eingesetzt, ein Glasrohr befindet, dessen oberer Theil ziemlich weit ist (Chlorcalciumrohr z. B.). Die obere Oeffnung des Rohres ist mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, durch welchen zwei gut passende Glasröhren gehen. Ueber die eine dieser schwächeren Glasröhren ist innen in dem weiten Rohr ein Stückchen Gummischlauch *a* gezogen, das unten mit einem kurzen Glasstab verschlossen ist, in der Mitte aber einen kleinen, bis auf die Höhlung des Schlauches gehenden Einschnitt erhalten hat. An dem anderen schwächeren Glasrohr befindet sich aussen der genau wie *a* vorgerichtete Gummischlauch *b*. Die Einschnitte in die Gummischläuche müssen mit sehr scharfen Messern ausgeführt werden, damit die Ränder der Schnitte sich wieder eng zusammen-



Eugen Strassberger, Leipzig.

Verlag von Leopol



Leipzig. *Druck von Metzger & Wittig, Leipzig.*

schliessen, sonst wird der sog. Bunsen'sche Verschluss, welchen dieselben bilden sollen, nicht erreicht. Die übrigen Verhältnisse ergeben sich genügend aus der Zeichnung.

Drückt man nun den Gummiballon zusammen, so entweicht die in demselben befindliche Luft durch *b*, lässt man denselben wieder los, so saugt er durch *a* Luft aus dem Gefäss, auf welchem sich der Filtrirtrichter befindet. Man kann auf diese Weise einen ziemlichen Druck hervorbringen und ausserordentlich schnell filtriren. (Pharm. C. H. **21.** 375—76.)

Absorption von Ammoniak und Salzsäure durch Wasser, als Vorlesungsversuch von Max Rosenfeld. Um das Absorptionsvermögen des Wassers für diese Gase zu zeigen, kann man sich mit Vortheil der in Fig. 18. Taf. VI. abgebildeten Absorptionsflasche *A* bedienen. Dieselbe besteht aus einer beliebig grossen Flasche, durch einen Kautschukpfropfen verschlossen, der drei Durchbohrungen besitzt; in zwei derselben sind kurze, rechtwinklig gebogene Glasröhren *c c* befestigt, die mit kurzen, mit Quetschhahn *h h* versehenen Kautschukröhrchen *d d* in Verbindung stehen. In der dritten Durchbohrung steckt mit der Spitze nach innen eine Kugelpipette *r*, die nach oben durch ein mit einem Lackpfropf versehenes Stück Kautschukschlauch *k* verschlossen ist. Die Absorptionsflasche steht einerseits in Verbindung mit der Trockenröhre *U* und dem Gasentwicklungskölbchen *a* und andererseits mit der Röhre *g*, die im Becherglase *d* unter Wasser mündet. Zur Ausführung des Versuches wird das Salzsäure- oder Ammoniakflüssigkeit enthaltende Kölbchen *a* erhitzt, nachdem vorher die Quetschhähne auf die Glasröhrchen zurückgeschoben wurden. Ist die in der Flasche befindliche Luft durch das Gas verdrängt, so werden nun die Kautschukröhrchen *d d* durch die Quetschhähne verschlossen und sodann die Lampe entfernt. Die so abgesperrte Absorptionsflasche wird nun ausgeschaltet, und durch Wegnahme der Kautschukkappe *k* unter Wasser auf die übliche Weise die Absorptionserscheinung vorgeführt. (Ber. Chem. Ges. **13**, 1475—76. 16. [16.] Juli. Teschen.)

Kühler für ätherische Oele, von T. C. Tänzer. (Fig. 19 Taf. VI.) Bei dem in der Figur dargestellten Gegenstrombeckenkühler für ätherische Oele treten die Oeldämpfe durch das Rohr *a* ein, gehen durch den mittels des oberen Beckenbodens und des Einlegebodens gebildeten engen Raum, dann in der Pfeilrichtung weiter bis in die nächsten Becken und gelangen, zu Flüssigkeit verdichtet, durch das Rohr *b* nach Aussen. Das Kühlwasser tritt von dem Rohr *c* aus durch 5 Mündungen in das äusserste Kühlgefäss, und zwar durch eine *e* unter das untere Becken, durch 4 andere *d* auf dasselbe und fliesst dann oben durch das Rohr *n* wieder ab. (D. P. 9487. 23. Oct. 1879; Pol. J. **237**; 232—33.)

Oelreinigungsapparat von Köllner. (Fig. 20 Taf. VI in $^1/_{30}$ nat. Gr.) Das schmutzige Oel wird in den Behälter *a* gegeben, läuft von da langsam (je nach Grösse des Apparates und je nach Beschaffenheit des schmutzigen Oeles tropfenweise oder bis zur Stärke eines Bindfadens), durch das Rohr *b* in den Behälter *c*. Der zulässige Oeleinlauf in den Behälter *c* kann durch den hohlen Hahnkegel *b'* gestellt und durch das Glas *b''* beobachtet werden. In den Behälter *c*, welcher eine entsprechende Grösse haben muss, lagert sich der Schmutz nach unten, und das reinere Oel steigt nach oben und wird schliesslich durch das noch immer langsam hinzutretende Lecköl fortwährend über die Scheidewand *d* durch das Rohr *l* in den Behälter *f* geleitet. Der Behälter *f* ist in Construction analog dem Behälter *c* und dient dazu, dass sich das Oel, im Fall es noch Schmutz enthält, nochmals ablagern kann. Von dem Behälter *f* läuft das Oel über die Scheidewand *g* durch das Rohr *h* in den Behälter *i*. In dem Behälter *i* befinden sich zwei mit Twist gefüllte Kasten *k* und *l*, welche durch eine Scheidewand von einander getrennt sind und durch welche das Oel ein Mal von unten nach oben und ein Mal von oben nach unten hindurchgeht, und sich schliesslich in den Raum *m*, als vollständig gereinigt ansammelt, welches nach Bedarf durch den Hahn *n* abgelassen werden kann. Der Twist in den Kästen *k* und *l* wird alle Monate erneuert und soll aus reinen weissen und gut durchgezupften Baumwoll-Abfällen bestehen. Der Schlamm und Schmutz, welcher sich in dem Behälter ablagert, kann durch die Hähne *o p q* (alle Monate ein Mal) abgelassen werden. Die Röhre *r s u v x* sind Luftrohre für die Behälter. Bemerkt sei noch, dass dieser Apparat auch noch zum Reinigen anderer Flüssigkeiten verwendet werden kann, nur müssten die Kasten des Filtrirapparates anstatt mit Twist (je nach Beschaffenheit der zu reinigenden Flüssigkeit) mit einem anderen Materiale gefüllt werden. Es können durch denselben fast alle Flüssigkeiten, welche mechanisch beigemengte Stoffe enthalten, sowie alle Flüssigkeiten, in welchen sich schädliche Stoffe befinden, die leichter oder schwerer sind als das gesuchte Product, von diesen Stoffen gereinigt werden. (Neumühlen bei Kiel.)

Eine andere Form des Azotometers, von H. de Thierry. (Fig. 21 Taf. VI.) *A* ist das Gefäss zur Aufnahme der bromirten Lauge und fasst zwischen *a* und *b* 10 ccm; *b* ist mit einem Hahne *B* versehen und der untere Theil des Rohres mittels Kautschukstöpsel in das Reservoir *C* eingepasst. Das Rohr *D* ist unmittelbar mit der Messröhre *G* verbunden, welche in dem mit Wasser gefüllten Cylinder *E* steht. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **2.** 247—49. Sept.)

Apparat zur Bestimmung der Verbrennungswärme des Glycerins und des Aethylenglykols, von W. Louguinine. Zur Ausführung dieser Bestimmung, deren Resultate bereits auf S. 200 mitgetheilt worden sind, hat sich Verf. des in Fig. 22 Taf. VI. abgebildeten Apparates bedient. Das Verbrennungsgefäss ist von Glas, mit einem Asbestdochte versehen. Mit seinem unteren spitzen Ende ist es in eine Platte von Hartgummi eingesetzt und wird durch zwei starke Platindrähte darauf befestigt; diese gehen oben isolirt durch den Stöpsel des Calorimeters und sind dicht über dem Dochte durch einen dünnen Platindraht verbunden. Durch Einleitung des elektrischen Stromes wird letzterer glühend und entzündet die zu untersuchende Flüssigkeit. (Ann. Chim. Phys. [5.] **20.** 558—60. Aug.)

Optischer Milchprüfer, von Gebr. Mittelstrass. (D. P.) (Fig. 23 und 24 Taf. VI.) Der Apparat beruht auf demselben Principe wie die von Donné, Vogel und Feser, aber während man bei diesen zur Ermittelung des Fettgehaltes so lange Wasser zumischt, bis eine Schicht von bestimmter Dicke undurchsichtig geworden ist, beobachtet man bei dem Mittelstrass'schen Instrumente eine Mischung einer bestimmten Menge Milch mit einer bestimmten Menge Wasser in der Weise, dass man die Dicke der Schicht so lange verändert, bis Undurchsichtigkeit eingetreten ist. Es wird dies dadurch erreicht, dass man die zwischen zwei beweglichen parallelen Glasplatten befindliche verdünnte Milch auf ihre Durchsichtigkeit einstellt und den Grad der letzteren mit Hülfe einer Scala misst.

Der in Fig. 23 abgebildete Apparat stellt die Form dar, wie sie bei Untersuchungen im Zimmer angewendet wird. Auf einem Untersatze von Blech steht ein mit einem Glasboden versehenes Messinggefäss mit dicht schliessendem Messingdeckel, durch welchen sich ein mit einer Scala versehener Auszug, ähnlich wie bei einem Fernrohre, auf- und niederschieben lässt. Dieser Auszug ist an seinem in das Messgefäss hineinragenden Theile ebenfalls mit einer Glasplatte dicht abgeschlossen und zwar so, dass letztere dem Glasboden im Messinggefässe parallel gegenüber liegt. Unterhalb des Messinggefässes befindet sich in dem cylinderförmigen blechernen Untersatze ein schräg liegender Spiegel, der die Lichtstrahlen eines ca. $^3/_4$ m entfernt stehenden Lichtes durch den ovalen Ausschnitt im Untersatze aufnimmt und nach oben reflectirt. Hat man nun in das Messinggefäss verdünnte Milch gegossen, so beginnt man den Auszug langsam so tief niederzuschieben, bis man das Licht im Spiegel nicht mehr erkennen kann, und zwar sucht man den Punkt, bei welchem die Umrisse des Lichtes eben zu verschwinden anfangen. Hat man diesen Punkt genau eingestellt, so liest man an der am Auszuge angebrachten Scala den Millimeterabstand der beiden Glasplatten ab. Fig. 24 stellt die Form des Apparates dar, wie sie zu Untersuchungen im Freien angewendet wird. Der Apparat besteht aus einem ca. 60 cm hohen Blechcylinder, auf dessen Boden die Kerze angebracht ist. Der Cylinder hat hauptsächlich den Zweck, das die Schärfe der Beobachtung störende Seitenlicht auszuschliessen. Das Beobachtungsgefäss setzt man auf das obere Ende des Cylinders und beobachtet die Durchsichtigkeit der Schicht der Flüssigkeit von oben. Die Mischung von Milch und Wasser wird immer in der Stärke hergestellt, dass man 2 ccm Milch mit 98 ccm Wasser verdünnt. Man misst mittels einer Pipette 2 ccm Milch ab, lässt sie in ein bis zu einer Marke 100 ccm Wasser fassendes Kölbchen einlaufen und füllt mit Wasser bis zur Marke nach.

Maercker theilt in der „Magdeburger-Zeitung" folgende mit dem Apparate erhaltene Resultate, verglichen mit einer mit derselben Milch ausgeführten chemischen Bestimmung, mit:

Datum der Untersuchung	Wirklicher Fettgehalt	Fettgehalt optisch nach Mittelstrass	Datum der Untersuchung	Wirklicher Fettgehalt	Fettgehalt optisch nach Mittelstrass
28.6	1) 2,4 p. c.	2,4 p. c.	7.7	2) 1,9 p. c.	1,8 p. c.
„	2) 2,0 „	1,9 „	8.7	2,5 „	2,2 „
29.6	1) 2,6 „	2,3 „	9.7	1,7 „	1,7 „
„	2) 1,8 „	2,0 „	14.7	2,6 „	2,7 „
5.7	1) 2,4 „	2,3 „	15.7	1) 3,1 „	2,8 „
„	2) 2,3 „	2,2 „	„	2) 2,3 „	2,3 „
6.7	2,3 „	3,2 „	„	3) 2,6 „	2,9 „
7.7	1) 2,7 „	2,7 „			

Die Durchschnittsdifferenz zwischen den bei der chemischen Analyse und den mittels des Mittelstrass'schen Apparates erhaltenen Resultaten beträgt demnach nur $^1/_{10}$ p. c., die grösste Differenz war $^9/_{10}$ p. c. Es sprechen diese Zahlen sehr zu Gunsten des Apparates, es sind ihm jedoch auch die Mängel, die alle optischen Milchprüfer zeigen, nicht erspart geblieben. Die Bestimmungsart giebt nämlich, wie dies auch von Maercker in dem citirten Aufsatze betont wird, nur mit frischer, d. h. nur wenige Stunden alter Milch gute zufriedenstellende Resultate. Bei alter, in Aufrahmung begriffener Milch fallen die Versuchsergebnisse in der Regel viel zu niedrig aus. Es hat dies darin seinen Grund, dass die aufgestiegenen Fettkügelchen, wenn man es versucht, sie durch Schütteln

mit der übrigen Flüssigkeit innig zu mischen, sich zu Klümpchen zusammenballen und infolge dessen einen geringen Grad von Undurchsichtigkeit hervorbringen. Für frische, wenige Stunden alte Milch sind die Resultate mit dem Mittelstrass'schen Instrumente jedoch völlig befriedigende. Bei einer Reihe von Bestimmungen, welche der Betriebsdirector der Magdeburg. Molkerei, L. Block, mit dem Apparate ausgeführt hat, betrug die Durchschnittsdifferenz zwischen den mittels der chemischen Fettbestimmung erhaltenen Zahlen 0,12 p. c.

Abgerahmte Milch zeigt für einen gewissen Fettgehalt ein anderes optisches Verhalten als unabgerahmte, da die Fettkügelchen der abgerahmten Milch sehr kleine Dimensionen besitzen. Für abgerahmte Milch haben die Gebr. Mittelstrass eine besondere Tabelle construirt, um das Instrument auch für diese brauchbar zu machen. Der Hauptvorzug, welchen der Apparat vor anderen derartigen Instrumenten hat, ist die leichte Handhabung desselben und die Schnelligkeit, mit welcher die Untersuchung ausgeführt werden kann. Der Preis beträgt 10 Mark. (Ind.-Bl. **17**. 367 bis 369. 7. October.)

Zur Untersuchung der Industriegase, von Ferd. Fischer. (Fig. 25, 26 und 27 Taf. VI.) Da die Rauchgase der gewöhnlichen Feuerungsanlagen nur sehr selten Kohlenoxyd enthalten, so hat Vf. bei einem von ihm angegebenen Apparate (1878), um ihn für Reisezwecke noch bequemer zu machen, das Lösungsgefäss für Kohlenoxyd fortgelassen und die übrigen Theile noch verkleinert, wie in Fig. 25 angedeutet ist. Der Apparat ist jetzt nur 40 cm hoch, 20 cm breit und so leicht, dass man ihn bequem selbst auf weitere Strecken in der Hand tragen kann. Die Ausführung der Untersuchung geschieht, indem man das Rohr *n* durch einen Gummischlauch mit dem Rauchkanale verbindet, mittels des Gummisaugers *C* die Leitung und dann durch Senken der Flasche die Bürette *A* mit dem zu untersuchenden Gase füllt. Durch Ueberführung des Gases in die mit Kalilauge gefüllte Flasche *D* wird die Kohlensäure, mittels der Pyrogallussäure des Gefässes *E* der Sauerstoff bestimmt. (Vergl. F. Fischer, Chem. Technologie der Brennstoffe S. 200.)

Der Apparat (Universitätsmechaniker W. Apel in Göttingen liefert denselben für 45 Mark, den grossen Apparat für 65 Mark, beide in vorzüglicher Ausführung) eignet sich auch zur Untersuchung der aus den Bleikammern der Schwefelsäurefabriken entweichenden Gase, der zum Carbonisiren der Rohsodalaugen bestimmten und ähnlicher Gase. Lässt das Ergebniss der Analyse die Gegenwart unvollständiger Verbrennungsproducte vermuthen, oder handelt es sich um die Untersuchung von Generatorgasen u. dergl., so saugt man die Gasproben in kleine, etwa 100 ccm fassende Glaskugeln (. die über *L* stehende Figur) ein, schmilzt bei *c* ab und untersucht die Probe mittels des in Fig. 26 in $^1/_{12}$ natürl. Grösse dargestellten Apparates. Derselbe besteht im Wesentlichen aus dem Arbeitsrohre *A* und dem Messrohre *M*. Letzteres ist der ganzen Länge nach mit Millimetertheilung versehen und zum Schutze gegen Temperaturschwankungen in ein mit Wasser gefülltes zweites Rohr gesteckt, welches von zwei Armen des Gestelles *g* getragen wird. Oben geht diese Bürette in ein dickwandiges Capillarrohr über, mit dem einfachen Hahne *h* und dem Dreiweghahne *d*, welches bei durch einen übergeschobenen kurzen Gummischlauch mit dem gut vorgeschliffenen Ende des Verbindungsrohres von dem Absorptionsrohre *A* verbunden ist. Zum Gebrauche füllt man die an zwei Seiten mit Glasplatten versehene Quecksilberwanne *Q* und die durch einen dickwandigen Gummischlauch *f* mit dem Rohre *A* verbundene Flasche *F* mit Quecksilber, öffnet Hahn *n* und setzt die Flasche auf die Säule *S*, welche mit einer kleinen Schutzwand *s* versehen ist, um das Herabfallen der Flasche zu verhüten. Hat sich so das Rohr *A* mit Quecksilber gefüllt, so schliesst man Hahn öffnet *d* und *h* und senkt die Flasche *F*, so dass sich das Rohr *M* bis zum Dreiweghahne *d* mit Quecksilber füllt, worauf die beiden Hähne *d* und *h* geschlossen werden. Durch Heben der Flasche und entsprechende Stellung des Hahnes *d* füllt man dann auch das Rohr *A* völlig mit Quecksilber. Nun bringt man die Glaskugel mit der Gasprobe in die Quecksilberwanne, bricht die beiden mit einer Feile etwas eingefeilten zugeschmolzenen Enden ab und lässt das Gas in der Bürette *M* aufsteigen. Mittels eines auf einer Eisenstange verschiebbaren Fernrohres wird dann der Stand des Quecksilbers im Rohre *M* und in der Quecksilberwanne abgelesen.

Da die Wandungen des Messrohres immer feucht sind, so werden die Gase mit Feuchtigkeit gesättigt gemessen. Bezeichnet man nun den abgelesenen Barometerstand mit *B*, die Höhe der Quecksilbersäule im Eudiometer *M* mit *b*, die Temperatur des das Messrohr umgebenden Wassers mit *t*, die dieser entsprechende Tension des Wasserdampfes mit *e*, das der Ablesung entsprechende und vorher durch Ausmessen mit Quecksilber unter Berücksichtigung des Meniskus bestimmte Volumen des Gases mit *v*, so berechnet sich das Volumen des Gases trocken bei 0° und 1000 mm Barometer bekanntlich zu:

$$V = \frac{v(B-b-e)}{1000\,[1+(0{,}003665\,t)]}.$$

Zur Bestimmung der Kohlensäure lässt man von dem Trichter *t* aus 1—2 ccm Kalilauge in das Rohr *A* treten, schliesst den Hahn *n*, senkt die Flasche *F* und öffnet die Hähne *d* und *h*, so dass das Gas aus dem Rohre *M* nach *A* übergeführt wird. Ist nach wenigen Minuten die Kohlensäure gebunden, so lässt man das Gas durch Heben der Flasche *F* wieder in das Messrohr übertreten, schliesst, sobald die Kalilauge in den Zwischenraum zwischen *d* und *h* tritt, beide Hähne und liest den Quecksilberstand wie vorhin ab.

Die Bestimmung des Sauerstoffes wird in gleicher Weise mit pyrogallussaurem Kalium ausgeführt. Soll der Sauerstoff der atmosphärischen Luft bestimmt werden, so kann man auch nach BUNSEN (Gasometr. Methoden S. 85; F. FISCHER, Brennstoffe S. 200) eine hinreichende Menge Wasserstoff in der Bürette aufsteigen lassen und das Gasgemisch durch einen zwischen den eingeschmolzenen Platindrähten überspringenden Funken entzünden.

Enthält das von Kohlensäure und Sauerstoff befreite Gas ausser Stickstoff Kohlenoxyd, Wasserstoff und Grubengas, so lässt man in der Messröhre etwa das gleiche Volumen, liegen nur oder fast nur brennbare, namentlich an Wasserstoff reiche Gase vor, das 2- bis 3 fache Volumen Sauerstoff aufsteigen, um die Heftigkeit der Explosion zu mässigen, da anderenfalls der Apparat zerschmettert werden kann. Nun schiebt man unter das Rohr *M* ein Platinblech, um das Herausschleudern des Quecksilbers zu verhüten, liest die Gasmenge ab, lässt zwischen den Platindrähten einen Funken überspringen und bestimmt nach einigen Minuten die Volumabnahme. Dann bestimmt man durch Ueberführen des Gases in das Rohr *A* die gebildete Kohlensäure und untersucht mittels pyrogallussaurem Kalium oder Wasserstoffe die Reinheit des überschüssigen Sauerstoffes. Man füllt nun den Trichter *t* mit Wasser, öffnet Hahn *n*, senkt die Flasche *F*, damit das Wasser in dem Rohre *A* heruntersinkt, stellt dann den Dreiweghahn *d* so, dass beim Heben der Flasche *F* das Wasser durch einen über die Verlängerung des Hahnes *d* geschobenen Gummischlauch abfliesst. Hat man so noch zwei Mal mit etwas Wasser nachgespült, so lässt man zur Reinigung der Messröhre von dem bei der Explosion sich an den Wandungen meist absetzenden grauen Anflug bei entsprechender Stellung der Hähne *d* und *h* auch etwas Wasser in das Rohr *M* übertreten, saugt dieses nach *A* zurück und treibt es dann ebenfalls durch den Hahn *d* heraus, worauf man den Quetschhahn *c* schliesst. Man kann nun sofort die nächste Gasprobe im Messrohre aufsteigen lassen. (Als Hahnschmiere eignet sich namentlich Vaseline von K. HELLFRISCH und Co. in Offenbach a. M.)

Zur Bestimmung der durch rauchende Schwefelsäure absorbirbaren Bestandtheile des Leuchtgases, Elayl, Propylen und Benzin und überall da, wo man feste Absorptionsmittel anwenden will, ist der in Fig. 27 ebenfalls in $^1/_{12}$ natürl. Grösse dargestellte Apparat vorzuziehen, bei welchem dem Frankland'schen Apparate entsprechend das Arbeitsrohr *A* offen, das Messrohr *M* aber geschlossen ist. Um letzteres mit Quecksilber genau ausmessen zu können, ist es bei *s* abgesprengt, dann aber durch übergeschobenen Gummischlauch an dem Verbindungsstücke *v* befestigt, welches zu dem offenen Quecksilberstandrohre *B* und mittels eines starken Gummischlauches wie beim vorigen Apparate zu einer Quecksilberflasche führt.

Zur Ausführung der Analyse füllt man durch Heben der Quecksilberflasche die Rohre *M* und *B*, dann durch Senken die Arbeitsglocke *A* und schliesslich bei entsprechender Stellung des Dreiweghahnes *d* das Messrohr *M* völlig mit Quecksilber. Nun lässt man das Gas in *A* aufsteigen, saugt es in das Eudiometer *M* und bestimmt die Quecksilberstände der beiden Rohre *M* und *B*. Die Absorption geschieht in der Glocke *A*, die Verbrennung des mit Wasserstoff oder Sauerstoff gemischten und dann in das Eudiometer übergeführten Gases erfolgt durch zwischen den eingeschmolzenen Platindrähten überspringenden Inductionsfunken. Zur Reinigung saugt man das Waschwasser entweder aus der Glocke *A* direct durch den Hahn *d* ab, oder erst in das Rohr *M* und treibt es dann durch den Dreiweghahn in der vorhin angegebenen Weise nach aussen. (Polyt. J. **237**. 387—92. Ende Aug. Hannover.)

Apparat zur Herstellung von Chlorkalk, von F. KOPFER. (Fig. 28 Tafel VI.) Der Vf. macht den Vorschlag, die Bildung von Chlorkalk dadurch zu bewerkstelligen, dass das Chlor durch ein Rohr *C* in der halben Höhe einer etwa 4 m hohen Absorptionskammer von achteckigem Querschnitte eingeführt, während von oben das Kalkhydrat eingestreut wird. Zu diesem Zweck befindet sich in der Bleidecke der Absorptionskammer eine 0,7 bis 1 m weite kreisrunde Oeffnung *B* mit angelöthetem Ansatzrohre und Wasserverschlusse. Durch den Deckel geht ein Holztrichter *h*, welcher das mittels Hebezeug *p* herbeigeschaffte Kalkhydrat in die Schleudertrommel *A* fallen lässt. Diese ist 60—90 cm weit, 15—25 cm hoch und seitlich mit einem Drahtnetze von 5 mm Maschenweite bespannt, so dass das Kalkhydrat bei 600—1200 Umdrehungen gleichmässig ausgestreut wird. (D. P. 9398. 7. Nov. 1879; Pol. J. **237**. 238.)

Absorptionsspectren der Metalle der Yttriumgruppe, von J. L. SORET. Fig. 29 Taf. VI. zeigt eine Abbildung des Er-, Ho-, Yβ- und Di-Spectrums, deren Beschreibung bereits früher S. 662 gegeben wurde. (C. r. **91**. 378. [16.*] Aug.)

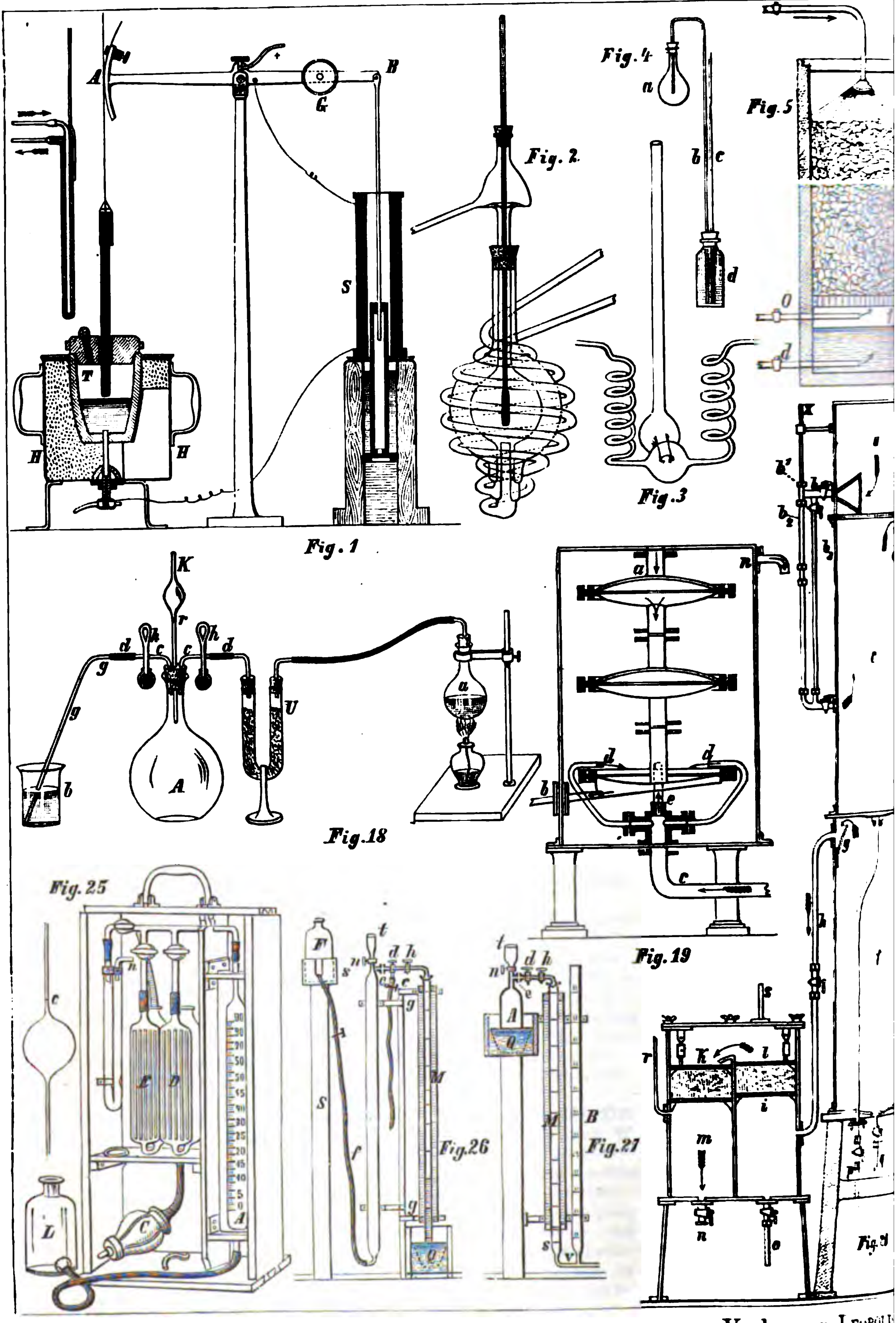
Kleine Mittheilungen.

Ueber die Wiedergewinnung des Goldes aus unbrauchbar gewordener Vergoldungsflüssigkeit, von R. Böttger. Da man sich bei der galvanischen Vergoldung fast ohne Ausnahme der Cyandoppelverbindungen bedient, diese aber weder durch eine Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas, noch durch Kochen mit einem stark elektro-positiven Metalle, wie Zink etc., sich reduciren lassen, so musste man hierbei auf anderweite Verfahrungsweisen sinnen. Nach mehrfach angestellten Versuchen haben uns folgende zwei Methoden die günstigsten Resultate gegeben, und zwar auf sogen. trocknem, wie auf nassem Wege. Im ersteren Falle dampft man die goldarme Flüssigkeit bis zur Trockne ein, vermengt den auf solche Weise resultirenden Salzrückstand mit einem gleichen Gewichte gepulverter Bleiglätte, trägt dieses Gemisch in einen hessischen Schmelztiegel, bedeckt diesen mit einem gut passenden Ziegelsteine und erhitzt einige Zeit bis zur starken Rothgluth. Nach dem Erkalten des Tiegels erhält man eine meistens aus einem einzigen Stücke bestehende Metallmasse (eine Gold-Bleilegirung), die man mittels eines Hammers von der sie umgebenden Schlacke (grösstentheils aus cyansaurem und kohlensaurem Kali bestehend) trennt, dann etwas auswalzt oder abplattet, in kleine Stücke zerschneidet und diese schliesslich mit Salpetersäure von 1,12 spec. Gewicht in der Wärme behandelt. Hierbei löst sich das Blei auf, während das Gold in Gestalt eines gelblichbraunen lockeren Schwammes ungelöst zurückbleibt. Nach der anderen Methode bringt man die goldarme Flüssigkeit, ohne sie vorher einzudampfen, in einem Porcellangefässe zum Sieden, versetzt sie dann mit einer Lösung von Zinnoxydulnatron und erhält das Ganze so lange im Sieden, bis alles Gold in Verbindung mit Zinn sich in Gestalt eines feinen pulverigen Niederschlages ausgeschieden hat. Dieser Niederschlag wird nun einige Male ausgewaschen und dann in Königswasser gelöst. Die hierbei resultirende Flüssigkeit besteht aus einem Gemische von Goldchlorid und Zinnchlorid; dampft man diese vorsichtig etwas ab, verdünnt sie mit destillirtem Wasser und versetzt sie mit einer hinreichenden Quantität von weinsaurem Kali-Natron (sogen. Seignettesalze) und erwärmt das Ganze, dann scheidet sich jede Spur Gold in Gestalt eines sehr zarten bräunlichgelben Pulvers ab, während das Zinn gelöst bleibt. (Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankf. a. M. 1878./79, 24—25.)

Darstellung eines neuen von Thompson entdeckten orangerothen Farbstoffes, von R. Böttger. Man erhält denselben am leichtesten auf folgende Weise: 3 g Cyanquecksilber überschüttet man in einem Kochkölbchen mit 100 ccm destillirten Wassers, worin man zuvor 15 g Aetzkali gelöst hatte, fügt schliesslich noch 10 ccm Schwefelkohlenstoff hinzu und erhitzt das Ganze vorsichtig einige Minuten lang bis beinahe zum Sieden. Die Flüssigkeit durchläuft hierbei rasch nach einander die Farbennüancen Weiss, Grau, Schwarz, und endet schliesslich in schönes Scharlachroth. (Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankf. a. M. 1878/79. 25.)

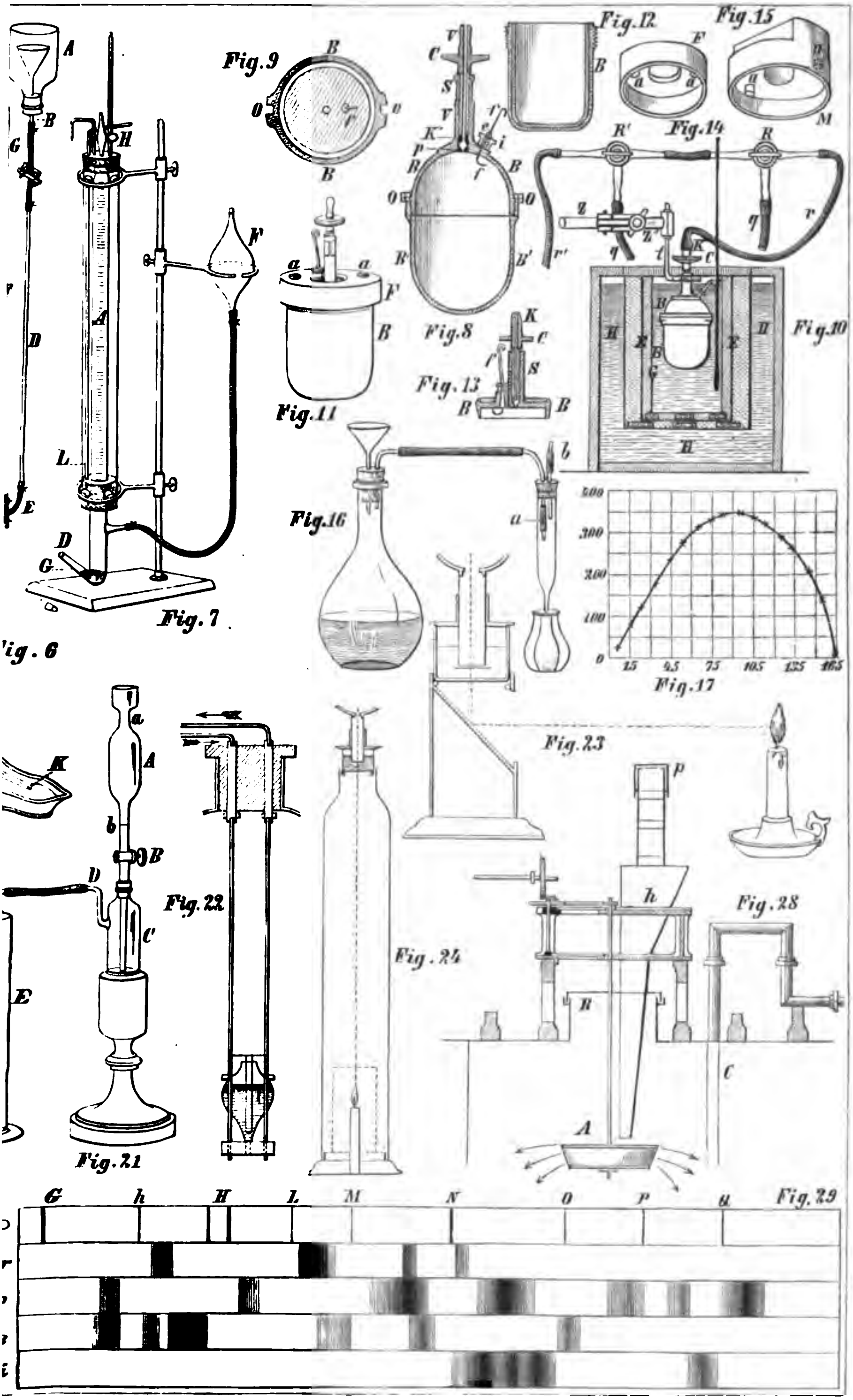
Auffallende Farbenveränderung des von Guyard dargestellten ammoniakalischen Kupferoxyferrocyanürs, behufs Verwendung zu einem *Vorlesungsversuche,* von R. Böttger. Versetzt man eine ammoniakalische Lösung von Kupfervitriol mit einer Auflösung von Ferrocyankalium, so erhält man einen ockergelben Niederschlag, in welchem Kupfer, Eisen, Ammóniak und Cyan nachweisbar ist. Erhitzt man denselben im trocknen, fein gepulverten Zustande, so entweicht bei ca. 150°C. Cyan und Ammoniak, und durch Sauerstoffaufnahme entsteht eine violet gefärbte Verbindung. Nach und nach bis auf 170° erhitzt, dauert die Cyan- und Ammoniakabgabe, sowie die Sauerstoffaufnahme fort, die violette Farbe wird immer lebhafter, sie gleicht dann der gewisser Anilinviolette und erhält sich an der Luft und im Lichte unverändert. Leider besitzt sie eine zu geringe Deckkraft und wird deshalb nicht als Malerfarbe oder zum Zeugdrucke dienen können. Ueberstreicht man mittels eines feinen Pinsels die Aussenseite eines gläsernen Kochkölbchens mit dem frisch gefällten, gehörig ausgesüssten, feuchten ammoniakalischen Kupferoxyferrocyanür in dünner Schicht, lässt diese ganz trocken werden, erhitzt sie dann vorsichtig bis auf oben angegebene Temperatur, so zeigt das Kochkölbchen schön violette, blaue und grüne metallische Färbung, welche den drei Oxyferrocyanüren angehören. (Jahresber. d. physik. Ver. zu Frankfurt a. M. 1878|79. 25—26.)

Eine neue photographische Methode mit phosphorescirenden Substanzen, von Warnerke, Darwin und Bedford. Fast gleichzeitig und unabhängig von einander brachten die Vff. die Idee zur Ausführung, Photographien mittels phosphorescirender Substanzen zu erzeugen. Warnerke hatte seine Bemerkungen „über ein neues System der Photographie“ in der April-Sitzung der Photographic Society of Great Britain in einem versiegelten Schreiben dem Präsidenten übergeben und nun veröffentlicht. Er präparirt eine phosphorescirende Platte, indem er phosphorescirendes Schwefelcalcium auf eine Glasplatte oder Papier aufträgt. Als Bindemittel des phosphorescirenden Pulvers kann Albumin angewandt werden, welches zugleich die zerstörende Wirkung der Atmosphäre hintanhält. Wird die phosphorescirende Fläche auf einer collodionirten Glasplatte hergestellt, so erhält man durch Abziehen des Häutchens eine biegsame Schicht. Die mit Schwefel-



Gez. Eugen Strassberger, Leipzig.

Verlag von Leopol



eipzig.

Druck von Metzger & Wittig, Leipzig.

während sie unter sehr hohem Drucke steht, so dass sie gar keine freie Oberfläche besitzt, verliert dann die Flüssigkeit noch bei derselben Temperatur ihre Cohäsion und wird ein Gas, oder steigt die Temperatur, bei welcher die Cohäsion einer Flüssigkeit überwunden wird, wenn der Druck vermehrt wird? Diese Frage suchte Vf. experimentell zu lösen.

Füllt man das Compressionsrohr theilweise mit der Flüssigkeit und stellt in diese eine Capillare, so kann man bei den nöthigen Vorsichtsmassregeln das Verschwinden der Cohäsion oder Capillarität sehr genau bestimmen; denn man sieht das Niveau der Flüssigkeit in der Capillarröhre mit der ebenen Oberfläche der Flüssigkeit draussen zusammenfallen genau vor dem schliesslichen Verschwinden der Demarcationslinie. Die Vorsichtsmassregeln bei diesen Beobachtungen bestehen namentlich in der Herstellung einer gleichmässigen Temperatur u. in der Beschaffung reiner Flüssigkeiten. Letzteres bietet besondere Schwierigkeiten, da beim Hineinbringen einer Portion reiner Flüssigkeit in die Röhre, durch das momentane Exponiren aus der Luft, namentlich in der Nähe der Hände, soviel Wasser angezogen wird, dass die Demarcationslinie rund wird, und ein etwas grösseres Brechungsvermögen in dem unteren Theile der Röhre oberhalb des kritischen Punktes sich zeigt. Es wurden daher zu den Versuchen nur solche Substanzen gewählt, die man vollkommen wasserfrei erhalten kann. Um nun zu bestimmen, ob vermehrter Druck oberhalb des kritischen Punktes das Gas in eine Flüssigkeit verwandeln kann, wie man leicht voraussetzen mochte, da die Ausdehnungswerthe des Gases und der Flüssigkeit beim kritischen Punkte gleich wurden, wurde folgendes Experiment angestellt. Man hatte gefunden, dass man leicht bestimmen könne, ob die Röhre mit einer Flüssigkeit oder mit Gas angefüllt sei, indem man einfach den Druck etwas schnell vermindert; wenn nähmlich Flüssigkeit zugegen ist, dann kocht sie auf, während, wenn der Inhalt ganz gasförmig ist, nur einfache Ausdehnung eintritt. Das Aufkochen kann aber nur eintreten, wenn eine freie Oberfläche zugegen ist, und eine solche kann man, wenn Flüssigkeit allein zugegen ist, oberhalb des „kritischen Druckes" nicht erhalten. Aber durch Einführen von etwas Wasserstoff erhält man über der Flüssigkeit eine freie Oberfläche bei jedem Drucke, da das Gemisch aus Wasserstoff und Alkoholdampf z. B. so viel weniger dicht ist als der Alkohol, dass es von demselben durch eine scharfe Demarcationslinie getrennt bleibt, auch nachdem der Alkohol gasförmig geworden. Wenn nun die Temperatur gerade 1° unter dem kritischen Punkte ist, und der Druck hinreichend reducirt wird, kocht der Alkohol und zeigt, dass er noch Cohäsion besitzt; wenn aber die Temperatur 1° über dem kritischen Punkte liegt, so dehnt sich das Fluidum nur aus, und es wird kein Sieden beobachtet bei irgend einem Drucke von 50 bis 200 Atmosphären. Hier hat das Fluidum über dem kritischen Punkte ebenso eine freie Oberfläche als unter demselben, und doch sehen wir, dass die letzte Spur des flüssigen Zustandes verschwunden ist. Die Linie, welche die Mischung von Wasserstoff und Alkoholdampf trennt, ist ganz scharf für eine kurze Zeit, und bei der Aenderung des Druckes bewegt sie sich ganz frei auf und ab. Wir sehen hieraus, dass der flüssige Zustand sein Ende erreicht, und der gasige Zustand eintritt, ganz unabhängig vom Drucke. Noch überzeugender ist der folgende Versuch. Alkohol, mit Wasserstoff über demselben, wurde auf 228 bis 230° erwärmt unter einem Drucke von 120 Atmosphären, und Druck und Temperatur fünf Stunden lang erhalten; die Demarcationslinie blieb an derselben Stelle und ebenso scharf wie vorher, und bei Erniedrigung des Druckes kochte die Flüssigkeit, als Beweis, dass sie sich mit dem Gase nicht gemischt hatte. Nun wurde die Temperatur auf 240° erhöht, der Druck von 120 Atmosphären blieb aber derselbe; nach einer Viertelstunde war die Demarcationslinie nur noch undeutlich, eine schwache Andeutung einer Dichtigkeitsänderung in der Mitte der Röhre, und nach einer Stunde war jedes Zeichen einer Verschiedenheit geschwunden, die beiden Gase hatten sich ganz gemischt. Die Mischung war zweifellos noch keine vollkommene, aber sie war weit genug, um zu zeigen, dass beide mischbar waren. Hier sehen wir sehr deutlich, dass wenig Grade unter dem kritischen Punkte die Substanz ganz zweifellos flüssig und wenig Grade über demselben zweifellos gasförmig war. Der Versuch wurde bei 200 Atmosphärendruck und den Temperaturen 220° und 240° wiederholt, und das Resultat war genau dasselbe. Dies zeigt, dass die Grenze des flüssigen Zustandes von der Temperatur abhängt und nicht vom Drucke. Der Verlust der Cohäsion einer Flüssigkeit bei jedem Drucke ist ferner durch die Capillarität geprüft worden, indem in der Compressionsröhre ein Capillarrohr befestigt war, eine Flüssigkeit und zwar Schwefelkohlenstoff in die Röhre über das Quecksilber gebracht und die Höhe der Flüssigkeit im Capillarrohr abgelesen wurde; über der Flüssigkeit befand sich trockener Stickstoff. Wenn die Temperatur den kritischen Punkt überstieg, verschwand die Capillarität sowohl bei 80 wie bei 194 Atmosphärendruck. Der Druck hatte auf die Cohäsion keinen Einfluss, sie wurde Null bei derselben Temperatur, gleichgültig welcher Druck herschte. Die Versuche wurden mit verschiedenen Flüssigkeiten und verflüssigten Gasen angestellt, darunter CO_2, NH_3, SO_2, N_2O, CS_2, CCl_4, Cl, CH_4O, $C_4H_{10}O$ und C_2H_6O und stets verschwand die Capillarität bei dem kritischen Punkte, ohne dass der Druck sie wiederherstellen konnte.

Vf. glaubt, dass wir in diesen Versuchen den Beweis dafür haben, dass der flüssige

Zustand bei der kritischen Temperatur aufhört, und dass der Druck die Temperatur nicht wesentlich verändert, bei welcher das Verschwinden der Cohäsion eintritt. Andrews hat zwar seine Ansicht dahin ausgesprochen, dass dies der Fall sei; aber es gab bisher keinen directen experimentellen Beweis für diese Thatsache. Wenn die Linie, welche das Fluidum vom Gase trennt und der Höhenunterschied ausserhalb und innerhalb der Capillarröhre verschwinden, so kann man nicht sagen, dass dies die vollständige Abwesenheit der Cohäsion beweise, sondern nur, dass die Cohäsion der beiden Theile des Fluidums gleich geworden, und nur wenn das Gas oder der Dampf keine Cohäsion hat, können wir sagen, dass der Theil, welcher die Flüssigkeit bildet, keine besitzt. Aber durch Einführung einer dritten Substanz, welche, wenn der Versuch schnell ausgeführt wird, nur an einer Seite wirkt, scheint es nach den beobachteten Resultaten, dass der Zustand der Demarcationsfläche hauptsächlich, wenn nicht ganz, von dem unteren oder flüssigen Theile des Fluidmus abhängt. Die kritischen Punkte der Flüssigkeiten sind somit wirklich die absoluten Siedepunkte, wie treffend gesagt worden, und sie sind nahe vergleichbar den Schmelzpunkten der festen Körper, welche ganz allein von der Temperatur abhängen, indem ein sehr hoher Druck erforderlich ist, um sie zu ändern.

Der Unterschied zwischen dem flüssigen und gasförmigen Zustande ist daher nicht allein abhängig von der Länge der mittleren freien Bahn, sondern auch von der mittleren Geschwindigkeit der Moleküle. (Proc. Roy. Soc. **30**. 478; Naturf. **13**. 425—426.)

Julius Thomsen, *Chemische Energie und elektromotorische Kraft verschiedener galvanischer Combinationen.* (Wiedem. Ann. **11**. 246—269. Mitte Oct. [April.] Kopenhagen.)

3. Anorganische Chemie.

P. Hautefeuille und **J. Chappuis,** *Umwandlung des Sauerstoffes in Ozon durch das elektrische Effluvium bei Gegenwart eines anderen Gases.* Da nach der allgemeinen Annahme, freies Chlor und freier Sauerstoff sich nicht direct miteinander verbinden lassen, so müsste man denken, dass ein Gemenge dieser beiden Gase mehr Ozon liefern müsste, als ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff. Versuche der Vff. haben gezeigt, dass hierbei gar kein Ozon entsteht, und dass schon eine geringe Spur Chlor ausreicht, um die Ozonisation vollkommen zu verhindern. Ja, wenn man in ozonisirtem Sauerstoff eine ganz geringe Menge Chlor bringt, so wird das Ozon während der Elektrisirung sofort zerstört. Die Ursache hiervon liegt vielleicht in der Bildung einer chlorhaltigen, aber sehr unbeständigen Verbindung. Stickstoff mit Sauerstoff gemengt, gestattet die Bildung von Ozon in grösserer Menge, als bei reinem Sauerstoffe. Folgende Tabelle giebt die bei —23° und bei 0° aus Luft und anderen sauerstoffarmen Gemengen erzeugten Ozonmengen.

Druck des Gemenges	Druck des Sauerstoffes	Gewicht des Ozons bei —23°	Gewicht des Ozons bei 0°
760 mm	159 (Luft)	0,216	0,143
760 „	88	0,240—0,192	—
760 „	37,7	—	0,147—0,142

Der Gehalt an Ozon bei 0° ist constant, da man, selbst wenn man den Druck des Sauerstoffes auf 1/4 desjenigen in der Luft reducirt, doch nahezu denselben Werth erhält. Eine gleiche Druckverminderung in reinem Sauerstoffe bringt dagegen eine beträchtliche Verminderung der Ozonbildung hervor.

Druck des Sauerstoffes	Gewicht des Ozons bei —23°	Gewicht des Ozons bei 0°
760 mm	0,214	0,149
180	0,181	0,137
111	—	0,110
87	0,163	—
57	—	0,095

Eine Beimengung von Wasserstoff zu Sauerstoff verhindert die Ozonbildung nicht, was vorausgesehen werden konnte, nachdem Berthelot gezeigt hat, dass Wasserstoff u. Sauerstoff sich unter dem Einflusse des elektrischen Effluviums bei schwacher Spannung nicht verbinden. Die Vff. haben überdies constatirt, dass bei gleicher Temperatur und bei glei-

chem Drucke die Ozonisation in einem Wasserstoffgemenge beträchtlich grösser ist als in einem Stickstoffgemenge.

Sauerstoff mit Fluorsilicium gemischt, verwandelt sich theilweise in Ozon, genau lässt sich die Menge nicht bestimmen, doch scheint sie nicht unter 0,40 zu sein. (C. r. **91**. 762 bis 765. [8.*] Nov.)

Frank Hampton, Ueber *Phosphorpentajodid*. Dasselbe scheint zwar zu bestehen, ist aber so unbeständig, dass es bei 50° bereits in Phosphortrijodid und Jod zerfällt. (Chem. N. **42**. 180.)

A. Béchamp, Ueber die *Bildung von Chloroform aus Alkohol und Chlorkalk; Reactionsgleichung und Ursache der dabei auftretenden Sauerstoffverbindung.* — Das Aufbrausen, welches man bei der Einwirkung von Alkohol auf Chlorkalk beobachtet, ist nicht die Folge einer Kohlensäureentwicklung, von der man in der That keine Spur nachweisen kann, sondern des Entweichens von fast reinem Sauerstoff. Diese Entwicklung kann 2 Ursachen haben, entweder die Reaction, welche zu Chloroformbildung selbst führt, oder eine eigenthümliche Zersetzung des Hypochlorits, was zur Aufstellung zweier Systeme von Gleichungen führt.

Erstes System. Hierbei wird angenommen, dass durch Einwirkung von Chlor auf Alkohol zuerst Aldehyd und dann Chloral entsteht, welches sich mit dem Kalkhydrat in Chloroform umsetzt.

1. $C_4H_6O_2 + Cl_2 = 2HCl + C_4H_4O_2$
2. $C_4H_4O_2 + Cl_6 = 3HCl + C_4HCl_3O_2$
3. $C_4HCl_3O_2 + CaOHO = C_2HO_3CaO + C_2H_3Cl.$

8 Aeq. Hypochlorit (8CaO, ClO) würden hiernach interveniren und 8 Aeq. Sauerstoff frei werden. Hierdurch wäre allerdings die Sauerstoffentwicklung erklärt, allein es ist dies sehr viel Sauerstoff, und man muss zugeben, dass man sich diese Zersetzung der unterchlorigen Säure und diese Einwirkung des Chlors auf Alkohol nicht leicht bei Gegenwart so enormer Massen von Kalkhydrat, welche in dem Gemenge existiren, erklären kann.

Zweites System. Dasselbe setzt voraus, dass der Alkohol zuerst die unterchlorige Säure selbst angreift, dem Chlorid und Sauerstoff und dem Alkohol zugleich Wasserstoff entziehen um $C_2H_4O_2$ zu bilden; hiernach wirken Chlor und Sauerstoff wiederum zugleich, indem jenes dem Aldehyd Wasserstoff entzieht, und letzteres sich dafür substituirt, um Chloral zu bilden, welches durch das Kalkhydrat gespalten wird. Man hätte hiernach folgende Gleichungen.

1. $C_4H_6O_2 + ClOCaO = HO + HCl + CaO + C_4H_4O_2 = 2HO + CaCl + C_4H_4O_2$
2. $C_4H_4O_2 + 3ClOCaO = 3HO + 3CaO + C_4HCl_3O_2 + 3\,CaOHO + C_4HCl_3O_2$
3. $C_4HCl_3O_2 + CaOHO = C_2HO_3CaO + C_2HCl_3.$

Diese 3 Gleichungen geben durch Elimination der gemeinschaftlichen Glieder folgende Endgleichung:

$$C_4H_6O_2 + 4ClOCaO = CaCl + 2HO + 2CaOHO + C_2HO_3CaO + C_2HCl_3,$$

welche klar erkennen lässt, dass, wenn die Ameisensäure oxydirt wird, um Kohlensäure zu geben, letztere in Gegenwart des überschüssigen Kalkhydrates nicht entweichen kann. Allein auch diese Gleichung ist nur dann richtig, wenn bewiesen ist, dass während der eigentlichen Bildung des Chloroforms kein Sauerstoff oder überhaupt kein anderes Gas entwickelt wird. Es bleibt daher die Frage offen: woher die Sauerstoffentwicklung und überhaupt das Aufbrausen während der Reaction kommt. Offenbar muss der Sauerstoff dem Hypochlorit entstammen; dies giebt nun wie bekannt Sauerstoff ab: 1. wenn man es zur Dunkelrothgluth mit etwas gelöschtem Kalk erhitzt (H. Sainte-Claire Deville); 2. wenn man es in concentrirter Lösung mit etwas Cobaltsuperoxyd kocht (Fleitmann); 3. wenn man an Stelle des Cobaltsuperoxydes, Eisenoxydhydrat oder Kupferoxyd nimmt (Böttger). Offenbar ist keine dieser Bedingungen bei der Bildung des Chloroforms, wenn es durch obige Gleichungen dargestellt wird, realisirt. Um das Problem zu lösen und die Gleichung zu verificiren, hat Vf. folgende Versuche ausgeführt.

1. Es wurden 100 g Chlorkalk mit 50 g Kalk, der zuvor mit 400 ccm Wasser gelöscht war, in einer mit Kühlrohr und Gasableitungsvorrichtung versehenen Retorte erhitzt. Sobald die Temperatur auf 80° C gestiegen war, setzte man 15 g Chloroform hinzu, das ist diejenige Menge, welche das obige Gemenge mit Alkohol geben würde. Alsbald trat ein Aufbrausen unter Destillation von Chloroform ein. Während dessen entwich etwas Luft. Bald darnach, als die Temperatur bis zum Sieden des Gemenges gestiegen war, begann die Gasentwicklung; zuerst entwich Luft gemischt mit Sauerstoff, dann reiner Sauerstoff ohne eine Spur von Kohlensäure. Der Inhalt der Retorte wurde schön roth, infolge der Bildung von Hypermanganat, da der Kalk manganhaltig war.

2. Dasselbe Gemenge von Chlorkalk und Kalk wurde für sich allein erhitzt; sobald die Siedetemperatur erreicht war, begann die Gasentwicklung, und sehr bald entwich

einer Sauerstoff. Auch hier wurde das Gemenge schön roth. Die Frage, ob der Kalk lie Ursache der Entwicklung ist, wird durch folgende Versuche gelöst.

3. 100 g Chlorkalk und 400 g Wasser ohne weiteren Zusatz wurden in demselben Apparate zum Sieden erhitzt. Die Entwicklung begann sogleich und bald konnte man reinen auerstoff auffangen, was so lange dauerte, bis das Gemenge in der Retorte völlig eingerocknet war. Der Rückstand besass eine schöne rothe Farbe. Der Chlorkalk kann also ir sich, ohne irgend einen Zusatz Sauerstoff entwickeln.

4. Die Darstellung des Chloroforms wurde nun wieder aufgenommen. Das Gemenge 100 Chlorkalk, 50 g Kalk, 400 g Wasser) wurde auf 80° erhitzt; man setzte 16 g Alkohol on 90° hinzu, worauf sogleich die Reaction unter Aufschäumen begann: das Chloroform estillirte zu gleicher Zeit über. So lange diese Destillation dauerte, entwickelte sich nur uft, sobald aber alles Chloroform überdestillirt und die Temperatur höher gestiegen war, at eine reiche Entwicklung von reinem Sauerstoff ein. Unter diesen Bedingungen wurde er Inhalt der Retorte nicht roth.

Es ergiebt sich also hieraus, dass das Chloroform sich ohne Gasentwicklung bildet, as Aufschäumen ist nur durch das Chloroform selbst verursacht, welches in einem Geenge entsteht, dessen Temperatur höher ist, als sein Siedepunkt liegt; die Gasentwicklung eginnt erst nach vollständiger Austreibung des Chloroforms, und sobald die Temperatur hoch gesteigert ist, dass das Gemenge von Chlorkalk und Wasser selbst zum Sieden elangen kann. Hiernach ist also das zweite System der Reactionsgleichungen als das chtige anzunehmen. (C. r. **91**. 771—74. [8.] Nov.)

H. Endemann, Ueber die *Constitution des Ultramarins*. Der Vf. giebt Strukturrmeln von dem Ultramarinweiss, dem Ultramaringrün und dem Ultramarinblau. (Chem. ews. **42**. 204—206; Amer. Chem. Soc. 7. October.)

P. G. Silber, Ueber die *Einwirkung von Chlorwasserstoff bei höherer Temperatur f die Ultramarine der kieselreichen Reihe*. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1854—57. 25. [13.] Oct.)

Lothar Meyer, Ueber das *Atomgewicht des Berylliums*. Ber. Chem. Ges **13**. 1780 s 1786. 25. Oct. [8. Aug.] Tübingen.)

Alfonso Cossa und **Mario Zecchini**, Ueber *neutrales Cerwolframat*. Durch Eingiessen ner Lösung von Cersulfat in eine Lösung von neutralem Natriumwolframat erhielt man s Niederschlag ein Salz von der Zusammensetzung: $CeWO_4 + H_2O$ (Ce = 92). (Gazz. him Ital. **10**. 225—232. Juli. [März.] Turin.)

A. Ditte, *Einwirkung von Chlor und Chlorwasserstoff auf Chlorblei*. Wenn man durch ne Flüssigkeit, welche überschüssiges Chlorblei und Chlorwasserstoff enthält, Chlor leitet, wirkt letzteres zuerst auf das durch das Wasser dissociirte Chlorid, indem es Bleisuperyd und Chlorwasserstoffsäure bildet, zwischen welchen sich ein besonderes Gleichgewicht rstellt; indem sich die Menge der Säure vermehrt, entstehen steigende Mengen von Bleiperchlorid-Chlorhydrat, welches fortdauernd dissociirt ist, so dass die Flüssigkeit ets freien Chlorwasserstoff und freies Chlor enthält, welches sich entwickelt, sobald seine enge diejenige, welche dem Dissociationsgrad des Chlorhydrats unter den gegebenen edingungen entspricht, übersteigt. So verläuft die Reaction so lange die Flüssigkeit den lorwasserstoff nur in Form eines stabilen Hydrats enthält; ist aber Anhydrid vorhanden, tritt in der concentrirten Flüssigkeit eine andere Reaction auf, welche die Folge der nwirkung des Chlorwasserstoffanhydrids ist, und es etablirt sich ein neues Gleichgewicht. as Superchlorid, Chlorhydrat zersetzt sich in dem Maasse, wie sich die Menge des dissociirren Hydrats vermehrt; diese Zersetzung ist um so unvollkommener, je niedriger die emperatur ist. So wie die Zersetzung des Superchlorid-Chlorhydrates in verdünnter üssigkeit durch Wasser erfolgt, so erfolgt sie auch in concentrirter Lösung durch Salzure. Bei constanter Temperatur ist die Dissociation dieser Verbindung, welche anfangs trächtlich ist in dem Maasse geringer, als man Salzsäure der Flüssigkeit zusetzt und geht rch ein Minimum, von wo an sie aufs neue wächst, wenn die Salzsäuremenge noch ehr zunimmt. (C. r. **91**. 765—68. [8.] Nov.)

4. Organische Chemie.

Ludwig Schreiner, *Zwei bemerkenswerthe Fälle von Metamerie bei organischen Verndungen*. Die Darstellung des neutralen Kohlensäureäthers (Siedepunkt 125° bei 733 mm, ec. Gew. 0,9735) gelingt, wie Vf. gefunden hat, sehr leicht und glatt durch Eintragung n Chlorkohlensäureäthyläther in eine verdünnte Lösung von Natriumäthylat. Hierdurch ırde Vf. veranlasst, nach dem gleichen Verfahren auch die Darstellung der gemischten ether zu versuchen. Durch Wechselwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf Natriumethylat wurde der erwartete *Methylokohlensäureäthyläther*, $CH_3O(CO)OC_2H_5$, erhalten, elcher sich nicht mit Wasser, wohl aber mit Alkohol und Aether mischt; Geruch an den s Kohlensäureäthers erinnernd, spec. Gew. 1,0372, Siedepunkt 104° bei 730 mm. Weiter hielt man durch Wechselwirkung von Chlorkohlensäuremethyläther auf Natriumäthylat

den *Aethylokohlensäuremethyläther*, C_2H_5O (CO) OCH_3, ebenso wie der vorige riechend: spec. Gew. aber nur 1,0016; Siedepunkt 115,5 bei 730,1 mm.

Zur Vervollständigung der Reihe hat der Vf. auch den *Kohlensäuremethyläther*, CH_3O (CO) OCH_3, nach dem gleichen Verfahren, d. h. aus dem Chlorkohlensäuremethyläther und Natriummethylat dargestellt; Siedep. 91° bei 732 mm, spec. Gew. 1,060.

Je mehr diese Thatsachen den gangbaren Vorstellungen über die Gleichwerthigkeit der Kohlenstoffaffinitäten widersprechen, um so interessanter ist es zu sehen, dass sich zwischen den vier in dieser Arbeit genannten Aethern der Kohlensäure in Bezug auf specifisches Gewicht und Siedepunkt eine ähnliche Gesetzmässigkeit geltend macht, wie zwischen den vom Vf. früher untersuchten homologen Verbindungen der Glykolsäure (**79**. 500). Vf. nennt jene Verbindungen der Glykolsäure homologe, insofern es gestattet sein mag, die Kohlensäure einmal als Oxyderivat der Ameisensäure zu betrachten, in gleichem Sinne, wie man die Glykolsäure als Oxyderivat der Essigsäure anzusehen sich gewöhnt hat.

	Siedepunkt	Spec. Gew.	Siedepunkt	Spec. Gew.
Neutraler Kohlensäuremethyläther	91,0°	1,0600	134,5°	1,0845
Methylokohlensäureäthyläther	104,0°	1,0372	138,6°	1,0746
Aethylokohlensäuremethyläther	115,5°	1,0016	142,0°	1,0105
Neutraler Kohlensäureäthyläther	125,0°	0,9735	158,4°	0,9960

Auf Vorschlag von Hüfner versuchte Vf. nun auch die Frage nach der *Existenz metamerer Harnstoffe* zu entscheiden. Wenn auch nach den Untersuchungen von Leuckart (S. 201) die Existenz solcher Körper wieder sehr zweifelhaft geworden war, so boten andererseits die unzweideutigen Erfahrungen, welche Lossen (Ueber die Structurformel des Hydroxylamins etc., Ann. **186**. 1—74) im Verlaufe seiner Arbeiten über das Hydroxylamin hinsichtlich der Verschiedenheit der Valenzen des trivalenten Stickstoffatomes gemacht, hinlänglich Veranlassung zu einer Wiederaufnahme von derartigen Versuchen.

Der Beweis für den ungleichen Werth der beiden im Harnstoffe enthaltenen Amide war offenbar geliefert, wenn es gelang, zwei verschiedene Methyläthylharnstoffe dadurch herzustellen, dass man die beiden Alkoholradicale, von denen sich das eine im einen, das andere im anderen Amide befand, gewissermassen ihre Plätze vertauschen liess. Zu diesem Zwecke wurde zunächst Aethylamidoameisensäureäthyläther, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}$ N (CO) OC_2H_5, vom Siedepunkt 175° (S. 178), mit überschüssigem, in absolutem Alkohol gelösten Methylamin einen Tag lang im zugeschmolzenen Rohre auf 200° erhitzt, später der Alkohol verdampft und der feste Rückstand, der so grosse Krystallisationsfähigkeit wie der eigentliche Harnstoff besitzt, 5 bis 6 Mal über Phosphorsäureanhydrid aus wenig Wasser umkrystallisirt. Bei einer zweiten Darstellung wurde der neu gebildete Körper unmittelbar aus der alkoholischen Lösung durch einen Ueberschuss von absolutem Aether ausgefällt. Die in beiden Fällen erhaltene Substanz, der *Aethylmethylharnstoff*, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}$ N (CO) N $\left\{\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right.$, stellt lange prächtig seideglänzende, weisse Nadeln dar, die an der Luft sehr leicht zerfliessen, in Alkohol leicht, in wasserfreiem Aether gar nicht löslich sind. Der Körper schmilzt bei 105°, um bei 101° wieder zu erstarren. Beim Erhitzen von Aethylamidoameisensäuremethyläther (Siedepunkt 64°) mit alkoholischem Methylamin erhielt Vf. ganz den gleichen Körper. Anders war das Resultat, als Vf. Methylamidoameisensäureäthyläther, $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}$ N (CO) OC_2H_5, (Siedepunkt 170° (S. 178) mit Aethylamin (in Methylalkohol gelöst) in gleicher Weise erhitzt hatte. Der jetzt entstandene Körper, *Methyläthylharnstoff*, $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}$ N (CO) N $\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right.$, hatte nicht jenes seideglänzende Aussehen wie der erste; er krystallisirte überhaupt schwieriger, und seine Krystallform schien etwas von derjenigen des ersten, wenn auch nur wenig abzuweichen. Er schmolz schon bei 75°, um bei 72° wieder zu erstarren.

Schliesslich theilt Vf. eine Beobachtung mit, durch welche eine von Leuckart am Schlusse seiner Arbeit (S. 203) gemachte Bemerkung Bestätigung zu erhalten scheint. Leuckart spricht nämlich die Vermuthung aus, es könnten vielleicht zwei Körper, die anfangs isomer sind, infolge Erhöhung der Temperatur in eine und dieselbe stabilere Verbindung sich umsetzen. In der That hat Vf. beobachtet, dass seine beiden Harnstoffe nach öfterem Schmelzen ihren früheren Schmelzpunkt verlieren und nun beide bei 92° zu schmelzen beginnen, während der Schmelzprocess bei beiden immer erst bei 112 sein Ende erreicht. Offenbar liegt es nahe, zu vermuthen, es habe sich aus jedem der beiden Metameren durch öfteres Schmelzen zugleich (Me-Me)-harnstoff und (Ae-Ae)-harnstoff gebildet, von welchen

ersterer vielleicht schon bei 92° schmilzt, während letzterer thatsächlich erst bei 112,5° zu schmelzen pflegt. (Journ. pr. Chem. [N. F.] **22**. 353—360. Ende Oct.)

G. Hüfner, *Bemerkung zu vorstehender Abhandlung*. Vf. kündigt an, dass er diese Untersuchungen weiter fortführen und die Frage nach der Metamerie der hier besprochenen und anderer ähnlicher Verbindungen fortsetzen wird. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **22**. 360—61. Ende Oct.)

H. Kolbe, *Bemerkung zu obiger Abhandlung von Schreiner*. Vf. macht namentlich auf die Bedeutung der Thatsache aufmerksam, dass „das Dogma von der Gleichwerthigkeit der vier Affinitätseinheiten des Kohlenstoffes" durch diese Untersuchung endgültig beseitigt ist. (Journ. pr. Chem. [N. F.] **22**. 361—62. Ende Oct.)

F. M. Raoult, Ueber den *Gefrierpunkt alkoholischer Flüssigkeiten*. Der Verf. giebt folgende Tabelle für Mischungen von Wasser mit absolutem Alkohol:

Gefrierpunkt der Mischung	Gew. d. Alkohols auf 100 g Wasser	Volumenproc. des Alkohols	Gefrierpunkt der Mischung	Gew. d. Alkohols auf 100 g Wasser	Volumenproc. des Alkohols
—0,5	1,32	1,6	— 9,0	21,90	21,9
—1,0	2,65	3,2	—10,0	23,60	23,3
—1,5	3,97	4,8	—12,0	27,60	26,4
—2,0	5,50	6,3	—14,0	31,30	29,1
—2,5	6,62	7,8	—16,0	35,10	31,3
—3,0	7,95	9,2	—18,0	39,00	33,8
—3,5	9,27	10,6	—20,0	42,80	36,1
—4,0	10,60	11,8	—22,0	46,60	38,3
—4,5	11,90	13,1	—24,0	50,60	40,0
—5,0	13,00	14,2	—26,0	54,80	41,6
—6,0	15,30	16,4	—28,0	59,20	43,7
—7,0	17,80	18,7	—30,0	64,60	46,2
—8,0	19,80	20,4	—32,0	70,00	47,9

Ann. Chim. Phys. [5.] **20**. 207.)

J. H. Gladstone und **Alfred Tribe**, Ueber *Jodaluminiumreaction*. Durch Einwirkung von Aluminium und Jodaluminium werden alle Alkohole mit einem Hydroxyl unter Wasserstoffentwickelung in Aluminate verwandelt mit Ausnahme des Methyl-, Allyl-, Isopropyl- und Benzylalkoholes. Die di- und trihydroxyligen Alkohole liefern Aluminiumalkoholate. (Chem. N. **42**. 2.)

W. Markownikoff, Ueber ein *Glycerin der sechsten Kohlenstoffreihe*. Vf. berichtet über das Triacetin eines Glycerins von der Formel $C_6H_{11}(OH)_3$, welches Kablukoff in einem Laboratorium erhalten hat. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1842—43. 25. Oct. [26. Sept.])

L. Claisen und **P. J. Antweiler**, Ueber einige *Derivate des Trichloracetylcyanids* Synthese der *Isotrichlorglycerinsäure*). Die Säure, welche sich bei der Einwirkung von Salzsäure auf Trichloracetylcyanid bildet (Hoffrichter **79**. 632) hat keineswegs die a. a. O. gegebene Zusammensetzung, sondern stimmt in Formel und Eigenschaften auf das genaueste mit der schon seit längerer Zeit bekannten, von Schreder entdeckten und von ihm sehr eingehend beschriebenen Isotrichlorglycerinsäure. $CCl_3.C(OH)_2.COOH$, überein, und das Amid derselben bildet sich als Zwischenproduct bei sehr vorsichtiger Behandlung des Cyanids mit Salzsäure, so dass sich die schrittweise verlaufende Gesammtzersetzung durch folgende Gleichungen ausdrücken lässt:

1. $CCl_3.CO.CN = 2H_2O = CC_3l.C(OH)_2.CO.NH_2$;
2. $CCl_3.C(OH)_2.CO.NH_2 + H_2O = HCl + NH_4Cl + CCl_3.C(OH)_2.COOH$.

Es wurde auch versucht, dieselbe Säure durch Oxydation der Trichlormilchsäure zu erhalten, doch konnte dabei nur das Auftreten von Kohlensäure und (bei Anwendung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure) Chloral beobachtet werden, so dass der Process nach folgender Gleichung:

$$CCl_3.CH(OH).COOH + O = CCl_3.CH(OH)_2 + CO_2$$

erläuft. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1935—40. 5. Nov. [19. Oct.] Bonn.)

C. Boettinger, Verhalten der *Glyoxylsäure gegen Kalihydrat*. Wie sich Verf. durch viele Versuche überzeugt hat, lässt sich aus der Glyoxylsäure keine Essigsäure gewinnen, selbst wenn man sie mit überschüssigem Kalihydrate in den verschiedensten Verhältnissen kocht, Oxalsäure und Glykolsäure sind die Producte des Processes. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1931—1832. 8. Nov. [25. Sept.] Darmstadt.)

W. Markownikoff, Ueber *Itaconsäureanhydrid.* (Ber. Chem. Ges. **13.** 25. Oct. [28. Sept.] Moskau.)

F. W. Clarke und **Helena Stallo,** Die *Constitution der Antimontartrate.* (Ber. Chem. Ges. **13.** 1787—96. 25. Oct. [1. Sept.])

R. Menschutkin, Ueber den *Einfluss der Isomerie der Glykole auf die Bildung ihrer Essigsäureäther.* Nachdem der Verf. die Aetherification der einatomigen Alkohole studirt hat er folgende Glykole in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen: Primäre Glykole: Aethylenglykol, $CH_2(HO).CH_2(HO)$; Trimethylenglykol, $CH_2(HO).CH_2.CH_2(HO)$. — Primär-secundärer Glykol: Propylenglykol, $CH_3CH(HO).CH_2(HO)$. — Secundärer Glykol: Pseudobutylenglykol, $CH_3.CH(HO).CH(HO)CH_3$. — Tertiäre Glykole: Pinakon, $(CH_3)_2C(HO).C(HO)(CH_3)_2$, Resorcin, $C_6H_4(HO)_2$.

Die Aetherification dieser Glykole zeigte eine vollständige Analogie mit der Aetherification einatomiger Alkohole und der Einfluss der Isomerie gab sich, wie zu erwarten war, in der Verschiedenheit der Geschwindigkeit und der Grenze der Aetherification kund. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1812—14. 25. [5. Oct.)

N. Menschutkin, Zur *Kenntniss der mehratomigen Alkohole.* I. Ueber die Grenzen der Systeme, bei welchen die Anzahl der Essigsäuremoleküle der Atomigkeit des mehratomigen Alkohols gleichkommt (Aethylalkohol, Aethylenglykol, Glycerin, Erythrit, Mannit). II. Aetherification mehratomiger Alkohole mit Essigsäure in gleicher Anzahl der Moleküle. III. Aetherification der essigsauren Systeme mit überschüssiger Essigsäure. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1814—16. 25. [5.] Oct.)

A. Testa, Ueber die *Einwirkung des Kalihydrates auf Chlorisobuttersäureäthyläther.* Hierbei entsteht ausser Oxyisobuttersäure und Methakrylsäure (Balbiano) *Aethyloxyisobuttersäure.* (Gazz. Chim. Ital. **10.** 377—83. Alessandria.)

Edvard Hjelt, *Einwirkung von Wasser auf Malonsäureester bei höherer Temperatur.* Hierbei wurde Essigäther abgespalten. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1949—50. 8. Nov. [22. Oct.] Helsingfors.)

G. Campani und **D. Bizzarri,** Ueber *Hippursäure-Butyläther.* Verf. erhielt durch Wechselzersetzung von Isobutyljodid und hippursaurem Silber Hippursäureisobutyläther. $C_{13}H_{17}NO_3$; in analoger Weise wurde der normale *Hippursäure-Butyläther* dargestellt. (Gazz. Chim. Ital. **10.** 257—61. Juli. Siena.)

L. Balbiano und **A. Testa,** Ueber *Dibutyllactinsäure* und ein *Polymeres der Methakrylsäure.* Neben der Dibutyllactinsäure, welche durch Einwirkung von Alkalien auf Chlorisobuttersäure entsteht (**78.** 706), wurde noch eine weniger leicht lösliche Säure aufgefunden, welche allem Anscheine nach ein Polymeres der Methakrylsäure ist. (Gazz. Chim. Ital. **10.** 373—77. Alessandria.)

J. A. Pabst, Ueber die *Oxydation des Mannit.* Der Mannit ist ein sechsatomiger Alkohol, derivirend von dem Hexan, durch 6 mal wiederholte Substitution von Hydroxyl für Wasserstoff in 6 verschiedenen Formenresten. Allein das Hexan kann unter 5 verschiedenen Formen existiren; man kennt: das normale Hexan, $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$, siedend bei 69—70°; das Aethylisobutyl von Würtz oder Propylisopropyl: $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$, siedend bei 62°; das Diäthyläthan: $CH_3.CH_2.CH.CH_3.CH_2.CH_3$, siedend bei 50°; das Diisopropyl: $(CH_3)_2.CH.CH(CH_3)_2$, siedend bei 58° und endlich das Trimethyläthylmethan $(CH_3)_3C.CH_2.CH_3$, siedend bei 45°. Wanklyn und Erlenmeyer erhielten durch Behandlung des Mannits mit Jodwasserstoffsäure normales Hexan und ein Hexyljodid, welches verschieden von dem bis dahin bekannten war und einem β-Hexylalkohol entsprach, welcher durch Oxydation Aceton lieferte; letzteres gab mit Chromsäure Buttersäure, Kohlensäure und Essigsäure, woraus man schliesst, dass die Formel des β-Hexylalkohol: $CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.CH_3$ war. Allein die Synthese dieses Alkoholes, welche xon Oechsner ausgeführt wurde ergab, dass derselbe vollständig verschieden von dem β-Hexylalkohol war. Weiter giebt der Mannit, mit Kali geschmolzen: Propion-, Essig- und Ameisensäure; Würtz hat die Identität des Hexyljodids, welches von dem aus Amylalkohol und Chlorzink erhaltenen Hexylen derivirt, mit dem β-Hexyljodid nachgewiesen. Bouchardat erhielt bei seinen Untersuchungen über den Mannit zu gleicher Zeit β-Hexyl- und Isopropylalkohol; ferner wandelte er den Mannit durch Jodwasserstoff in ein bei 58—62° siedendes Hexan um; es war demnach wahrscheinlich, dass der Mannit von einem Kohlenwasserstoff mit Seitenkette derivire. Der Vf. hat diese Hypothese bestätigt und aus dem Mannit eine dreibasische Säure erhalten.

Er löste in 1 l Wasser 40 g Mannit und 100 g kohlensaures Kali oder zweifach kohlensaures Natron und versetzte diese Lösung unter Abkühlung langsam mit 3 l Wasser, welches 120 g Kaliumpermanganat enthielt; die Oxydation erfolgte augenblicklich mit beträchtlicher Wärmeentwicklung. Es wurde filtrirt, durch Essigsäure gesättigt und einige Cubikcentimeter essigsaurer Kalk zugesetzt, hierdurch erfolgte die Abscheidung einer geringen Menge Oxalsäure und Weinsäure. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde dann vollständig mit überschüssigem essigsaurem Kalk gefällt, wodurch man 15—25 g eines weissen, in Wasser, Kalilauge und Essigsäure unlöslichen, in Salzsäure dagegen löslichen Salzes erhielt; letztere

Lösung wird durch essigsaures Natron und Alkalien gefällt. Unter dem Mikroskop zeigt las Salz die krystallographischen und optischen Eigenschaften des oxalsauren Kalkes. Es wurde in das Ammoniaksalz umgewandelt, indem man es in verdünnter Salzsäure löste und schwefelsaures Ammoniak in theoretischer Menge (3 Aeq.) zusetzte und filtrirte. Die Flüssigkeit zur Trockne eingedampft, hinterlässt einen Niederschlag, der, aus Alkohol umkrystallisirt, bei der Analyse 26,56 C, 5,4 H und 16,24 NH_3 ergab (ber: 26,37 C, 5,49 H und 6,43 NH_3). Das Salz ist löslich in Wasser und siedendem Alkohol, während kalter Alkohol nur 2 p. c. löst. Es wurde ferner das saure Kaliumsalz bereitet aber nicht analysirt. Dasselbe zeigt folgende Eigenschaften: es verdrängt die Essigsäure aus ihrem Salz beim Sieden, fällt Kalksalze nur nach Zusatz von essigsaurem Natron oder von einem Alkali, der Niederschlag erzeugt sich selbst bei Gegenwart einer grossen Menge von Ammoniaksalzen oder kaustischem Kali; Nickel-, Beryllium- und Aluminiumsalze werden nicht gefällt.

Es wurde auch versucht, die freie Säure darzustellen, indem man Ammoniaksalz mit essigsaurem Blei fällte und den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzte; beim Eintrocknen der Flüssigkeit im Wasserbade aber beobachtete man eine Entwicklung von Kohlensäure, welche auf eine Zersetzung der freien Säure hinwies.

Nach allem diesen erscheint es sicher, dass der Mannit bei der Oxydation eine 3 basische Säure von der Formel $C_6H_8O_9$ giebt. Der Vf. hat nach den Nebenproducten, die sich hierbei bilden, gesucht; er fällte die Flüssigkeit, welche überschüssigen essigsauren Kalk enthielt, durch essigsaures Blei. Das Salz, welches sich abschied, enthielt 67,81 p. c. Blei; die filtrirte Lösung wurde immer noch durch essigsaures Blei gefällt. Die so erhaltenen Niederschläge gaben nach der Entfernung des Bleies durch sehr verdünnte Schwefelsäure eine Lösung, welche Fehling'sche Flüssigkeit reducirte, und scheinen den Körpern sehr nahe zu stehen, welche der Vf. bei der Oxydation des Mannits mit Chromsäure oder Permanganat bei Gegenwart von Schwefelsäure erhielt. Ein flüchtiges Product konnte nicht isolirt werden.

Wenn es feststeht, dass der Mannit bei der Oxydation eine 3 basische Säure und infolge dessen eine Seitenkette besitzt, so kann man sich fragen, von welchem Hexan er derivirt. Durch die Arbeiten von Bouchardat ist bekannt, dass der aus ihm erzeugte Kohlenwasserstoff bei 58—62° siedet; er kann also nur Aethylisobutyl oder Diisopropyl sein; aber letzteres kann kein Aceton liefern. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass der Mannit von dem Aethylisobutyl abstammt und die Formel: $CH_2OH—CHOH—CHOH—$ $OH—(CH_2OH)_2$ hat. Dann würde die daraus erhaltene neue Säure die Formel: $CO_2H—$ $HOH—CHOH—COH—(CO_2H)_2$ haben. Derivirt die Citronensäure von dem Diäthyläthen und ist ihre Formel: $CO_2H—CH_2—COH(CO_2H)—CH_2—CO_2H$, d. h. ist sie β-Oxycarballylsäure, so derivirt die neue Säure gleichfalls von dem Glycerin, aber durch Substitution von 2 Carboxylgruppen in derselben Kohlenstoffgruppe:

CH_2OH	CH_2CO_2H	$CH(CO_2H)_2$
$CH\ OH$	$COHCO_2H$	$CH\ OH$
CH_2OH	$CH_2\ CO_2H$	$CH_2CO_2H.$

Wenn man für diese letztere Säure den Namen *Isocitronensäure* adoptirt, so könnte man den Mannit Dioxyisocitronensäure nennen. (C. r. **91**. 728—31. [2.] Nov.)

A. Michael, *Darstellung von Methylaldehyd.* Durch Einleiten von Chlor in Methylacetat und Erhitzen des dadurch gebildeten Chlormethylacetates mit Wasser bei geschlossenen Röhren auf 100° wurde neben Essigsäure und Salzsäure eine reichliche Menge von Methylaldehyd erhalten. (Journ. Amer. Soc. **2**. 221.)

Andreas Lipp, Ueber einige *Derivate des Isobutylaldehydes.* (Lieb. Ann. **205**. 1—32. Oct. [29. Juli.] München; C.-Bl. 1880. 394.)

Maxwell Simpson, Einwirkung von *Acetylchlorid* auf *Valeraldehyd.* Beide verbinden sich (3 Stunden lang auf 103° erhitzt) zu $C_5H_{10}O.C_2H_5OCl$. (Trans. Roy. Soc. **27**. 120.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

F. W. Clarke und **Mary E. Owens**, Ueber eine *neue Varietät des Tetraëdrits.* (Amer. Chem. Journ. **2**. 173. Juni; Univ. of Cincinnati.)

Ant. Belohoubek, *Analysen böhmischer Graphitsorten.*

I. Naturgraphit.

Abstammung		Gewichtsprocente		
		Kohlenstoff	Asche	Andere Bestdthl. und Verlust
Mokrá		33,308	65,985	0,707
Schüttenhofen		8,868	89,722	1,410
Schwarzbach „hart“		51,629	47,255	1,116
„ „weich“		66,021	32,904	1,075
„ Prima-Naturwaare		87,597	11,315	1,088
II. Raffinirter Graphit.				
Mokrá	I.	96,125	2,605	1,270
„	II.	84,388	15,192	0,420
„	III.	66,150	33,717	0,133
„	IV.	60,927	38,493	0,580
„	V.	59,212	40,612	0,176
„	VI.	59,089	40,473	0,438
„	VII.	48,395	50,930	0,775
„	VIII.	52,453	47,547	
„	IX.	50,963	49,037	
„	X.	49,058	50,942	
„	XI.	48,771	51,229	
„	XII.	47,801	52,199	
„	XIII.	46,250	53,750	
„	XIV.	38,676	61,324	
„	XV.	36,209	63,791	
„	XVI.	34,206	65,794	
„	XVII.	32,031	67,969	
„	XVIII.	25,853	74,147	
Schwarzbach	I.	64,181	35,002	0,817
„	II.	56,547	42,941	0,512

(Listy Chem. **5.** 3—10. October. Prag.)

A. Ulich, *Analyse des Newawassers.* (Z. rusk. chim. obsc. **12.** 179—80. Mai. [6. Febr.] 1880. St. Petersburg.)

Delachanal, *Analyse des Mineralwassers von Bagnoles de l'Orne* und des aus denselben gebildeten Absatzes in den Leitungsröhren. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung des Wassers:

Kieselsäure	0,0182	Magnesia	Spur
Schwefelsaures Kali	0,0040	Thonerde und Eisenoxyd	0,0017
„ Natron	0,0151	Zinkoxyd	Spur
Chlornatrium	0,0127	Bleioxyd	Spur
Schwefelsaurer Kalk	0,0035	Organ. Substanz und Verlust	0,00[illegible]
Phosphorsaurer Kalk	0,0003	Summa	0,06[illegible]
Lithion	Spur	Verdampfungsrückst. v. 1 l Wass.	0,06[illegible]

Der in den Leitungsröhren abgeschiedene ockrige Absatz ergab nach dem Glühen folgende Zusammensetzung: 10,7 Kieselsäure, 141,1 Bleioxyd, 1,3 Zinkoxyd, 53,3 Eisenoxyd, [illegible] Phosphorsäure, 2,3 Zinnoxyd, Summa: 99,3. (Ann. Chim. Phys. [5.] **21.** 275—78.)

Eugen Buri, *Analyse des Mineralwassers von Niederbronn im Unter-Elsass.* Das frisch geschöpfte Wasser ist farblos, Temperatur 17,9° (Lufttemperatur 11,6°) spec. Gew. 1,0036 bei 16,4°; Geschmack salzig und schwach tintenartig. In 10000 Gewichtstheilen des Wassers sind enthalten:

Schwefelsaures Strontium	0,250	Doppeltkohlensaures Calcium	3,900
Schwefelsaures Calcium	0,697	„ Magnesium	0,049
Chlorkalium	2,187	„ Eisen	0,104
Chlornatrium	30,748	Kieselsäure	0,135
Chlorlithium	0,274		47,509
Chlorammonium	0,088	Freie Kohlensäure	0,794
Chlorcalcium	6,621	Stickstoff	0,3[illegible]
Chlormagnesium	2,456		

Ausserdem Spuren von Phosphorsäure, Brom, Mangan, Thonerde und organische Substanz. Die frei aufsteigenden Quellengase bestehen aus 5,34 Vol. Kohlensäure und 94,65 Vol. Stickstoff.

Der Schlamm, der sich an den Wänden des Bassins ansetzt, enthält in 100 Theilen 1,533 arsenige Säure, 0,005 schwefelsaures Blei, 55,534 Eisenoxyd, ausserdem Spuren von Antimon, Kupfer, Zink und Mangan. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **22**. 388—95. Ende Oct. [Aug.] Strassburg.)

W. E. Hidden. Ein *neues Meteoreisen* von Nord-Carolina, gefunden am 19. Juli 1879 von G. W. Harris bei Lick Creek, Davidson County. Dasselbe besteht nach einer Analyse von J. Lawrence Smith und J. B. Mackintosh aus 93,00 Eisen, 5,74 Nickel, 0,52 Cobalt, 0,36 Phosphor, Spuren von Schwefel, Chlor und Kupfer. Es zeigt nicht die Widmannstätten'schen Figuren. (Sill. Amer. Journ. [3.] **20**. 324—26. Oct.)

Ueber die Zersetzung des Eisenchlorides und einiger organischer Ferridsalze im Lichte*,

von

Dr. J. M. Eder.

Das Eisenchlorid ist sowohl in festem wie in gelöstem Zustande unveränderlich im Lichte, Gemenge desselben mit gewissen organischen Substanzen werden aber im Lichte rasch zu Eisenchlorür reducirt.

Die erste Beobachtung in dieser Richtung wurde schon vor mehr als 100 Jahren an einer mit Aether vermischten Eisenchloridlösung gemacht, welche damals unter dem Namen Bestuschef'sche Nerventinctur bekannt war; dieselbe verliert im Lichte ihre gelbe Farbe (Macquer, Chem. Wörterbuch 1790. **6**. 548). Gehlen untersuchte im Jahre 1804 diese Erscheinungen genauer und erkannte, dass das Eisenchlorid zu Chlorür reducirt wird, „indem ein Theil des Chlors frei wird und etwas Chloräther bildet (Gehlen's Journ. 3. 566.)

Poitevin fand, dass ein Gemisch von Eisenchlorid mit Weinsäure, Glycerin, Alloxantin, insbesondere aber das erstere im Lichte leicht Eisenchlorür bildet (Compt. rend. **52**. 94). Das belichtete Gemenge von Eisenchlorid und Weinsäure untersuchte ich weiter und fand neben Eisenchlorür und Salzsäure noch ein wenig Ameisensäure auf; bei längerer Belichtung entweicht Kohlensäure.

Ein wässeriges Gemisch von Eisenchlorid und Citronensäure wird im Lichte weniger leicht zersetzt, als das mit Weinsäure. Am lichtempfindlichten fand ich das Gemisch mit Oxalsäure, welches sämmtliche hier erwähnte Substanzen an Lichtempfindlichkeit übertrifft. Marchand hat demnach eine glückliche Wahl getroffen, als er ein Gemenge von gleichen Aequivalenten Eisenchlorid und Oxalsäure zur Construction seines „Photantitupimeters" benutzte, bei welchem aus der Menge der im Lichte entwickelten Kohlensäure auf die Intensität des Lichtes geschlossen wurde**. Dieses Gemisch wird hauptsächlich durch die blauen, dann durch die violetten Strahlen des Specrums zersetzt, jedoch äussert selbst Gelb und Roth noch eine schwache Wirkung. Selbst die längere Einwirkung von Gaslicht bewirkt schon die Reduction. Enthält das mit Oxalsäure gemischte Eisenchlorid Salpetersäure, so mischt sich der im Lichte ausgeschiedenen Kohlensäure Stickoxyd bei.

---

* Siehe vorl. Mitth. S. 612.

** Etude sur la force chimique dans la lumière du soleil. 1875. Marchand's Eisenlösung für sein Photometer bestand aus 10 ccm Eisenchloridlösung von 24°B., 20 ccm Oxalsäurelösung und ungefähr 70 ccm Wasser.

Eine wässerige Lösung von Ferridoxalat zersetzt sich im Lichte glatt nach der Gleichung

$$Fe_2(C_2O_4)_3 = 2(Fe.C_2O_4) + 2CO_2,$$

denn neben Ferrooxalat und Kohlensäure fand ich kein anderes Zersetzungsproduct (Ameisensäure, Kohlenoxyd) auf. Diese Zersetzung beobachtete zuerst Döbereiner im Jahre 1831 (Schweigg. Journ. **62**. 90), später wurde sie von Suckow (Ueber die chemischen Wirkungen des Lichtes 1832. 27), Droper (Philos. Mag. 1858. **51**. 161; Pol. J. **146**. 29) und Reynolds (British Journ. of Photography 1861. 9) weiter untersucht. Als besonders wirksam erwies sich der indigoblaue Theil des Spectrums. Ich überzeugte mich durch einige Versuche, dass bei allen diesen Lösungen die im Lichte reducirte Menge von Eisenchlorür bei steigender Concentration und Temperatur bedeutend wächst. So lange diese Veränderungen nicht genau studirt sind, ist es nicht möglich, mit diesen Lösungen Photometer zu construiren, was früher wiederholt von Draper, Lipowitz und Woods (Kreutzer's Ztschrft. für Photographie 1860 u. 1861) versucht worden war.

Gemenge von Eisenchlorid mit Essigsäure und Ameisensäure, sowie das Ferridacetat und Formiat ist lichtbeständig.

Bei den basischen Ferridoxalaten konnte ich keine Zersetzung im Lichte beobachten.

Das Kalium-Ferridoxalat, sowie die entsprechenden Natrium- und Ammonium-Doppelsalze erleiden sowohl in festem Zustande, wie in wässeriger Lösung eine rasche Veränderung im Lichte, was zuerst Bussy im Jahre 1838 beobachtete (Journ. de Pharm. 1838; Journ. f. pract. Chem. **16**. 345). Im Anschlusse an die von Herrn Valenta und mir gemachte Untersuchung über das Ferridoxalat und seine Doppelsalze wurde dieses Verhalten näher untersucht. Die Krystalle der Salze werden im Lichte an der Oberfläche gelb und verlieren ihren Glanz. Die Lichtwirkung setzt sich aber nur sehr allmälig in's Innere fort, wahrscheinlich weil die sich bildende gelbe Kruste das Eindringen von actinischem Lichte erschwert. Nach lange andauernder Lichtwirkung zerfallen die Krystalle. Die gepulverten Salze werden viel rascher ockergelb und enthalten dann, neben unzersetztem Salze Ferrooxalat und sobald Luft hinzutreten konnte, kleine Mengen von basischem Ferridoxalat, welche beiden letzteren beim Behandeln mit Wasser ungelöst bleiben.

Die wässerige Lösung des Kalium-Ferridoxalates zersetzt sich im Lichte rascher, als das feste Salz. Bei Ausschluss von Luft geht der Process nach der Gleichung

$$Fe_2(C_2O_4)_6.K_6 = 2FeC_2O_4 + 3K_2.C_2O_4 + 2CO_2$$

vor sich. Ein Theil des Ferrooxalates scheidet sich krystallinisch aus, ein Theil aber bleibt in dem Kaliumoxalate als Doppelsalz gelöst. Bei Luftzutritt bildet sich neben den erwähnten Producten noch basisches Ferridoxalat, welches sich als flockige rothbraune Masse ausscheidet. Das letztere ist als ein secundäres Product zu betrachten und rührt von der Oxydation des im Lichte entstandenen Kalium-Ferrooxalates her. Zusatz von Oxalsäure hindert die Ausscheidung des basischen Oxydsalzes, indem sich das normale grüne lösliche Oxydsalz bildet.

Ganz ähnlich verhält sich das Natrium- und Ammonium-Ferridoxalat, nur scheidet sich bei diesen im Lichte relativ mehr Ferrooxalat unlöslich aus, weil das Natrium- und Ammoniumoxalat ein geringeres Lösungsvermögen für letzteres besitzen.

Auch die citronensauren und weinsauren Eisenoxydsalze werden im Lichte reducirt. Das Ferridcitrat und Tartrat geht im Lichte anfangs ohne Gasentwickelung in das Ferrosalz über; später entwickelt sich Kohlensäure. Die Lösung des Ferridtartrates scheidet Ferrotartrat als grünes krystallinisches Pulver aus.

Ammonium-Ferridcitrat wurde schon von HERSCHEL 1842 zur Erzeugung von Lichtbildern benützt („On the Action of the Solar Spectrum", Phil. Transact. 1842. Auch Photogr. Archiv 1864. 467) und von ihm u. DRAPER (Philos. Mag. 1845. **27**. 435) die Wirkung des Sonnenspectrums auf dieses Salz studirt. Es zeigt insbesondere eine Empfindlichkeit für Blau und Violet, aber die photochemische Wirkung erstreckt sich bis F.

Bei einigen Eisensalzen bestimmte ich die Grösse der photochemischen Zersetzung im weissen Tageslichte unter möglichst gleichen Umständen, um ein in Zahlen auszudrückendes Verhältniss der chemischen Energie des Lichtes in verschiedenen Fällen zu erhalten. Bei diesen Versuchen wurden Lösungen von äquivalentem Salzgehalte belichtet und dann das Eisenoxydul neben Eisenoxyd nach meiner Methode mittels Silbernitrat (Sitzb. d. k. Acad. der Wissensch. Wien 1880. Januarheft) quantitativ bestimmt. Zur Controle wurden colorimetrische Proben mit Ferridcyankalium vorgenommen; diese bestätigten die durch Gewichtsanalyse gefundenen Resultate, da sie aber jedenfalls weniger genau als die letzteren sind, führe ich sie nicht speciell an.

Am raschesten wurde im Lichte eine wässerige Lösung von gleichen Molekülen Eisenchlorid und Oxalsäure reducirt. Die Lösungen waren bei den Versuchen von einer solchen Concentration, dass sie 0,75 p. c. Eisen enthielten. Auch die Lösung der anderen Substanzen wurde in äquivalenter Menge hergestellt. Als Einheit wurde die aus einem Gemische von Eisenchlorid und Oxalsäure in einer gewissen Zeit im Lichte entstandene Menge Eisenoxydul, resp. Eisenchlorür, = 100 gesetzt.

Grösse der photochemischen Zersetzung von wässerigen Lösungen bei 17—20°C.

Eisenchlorid + Oxalsäure	100
Ferridoxalat	89
Ammonium-Ferridoxalat	80
Kalium-Ferridoxalat	78
Ferridtartrat	80
Ammonium-Ferridtartrat	80
Ammonium-Ferridcitrat	15
Eisenchlorid + Citronensäure	19
Eisenchlorid + Weinsäure	25

Daraus ergiebt sich:

1. Dass im Allgemeinen die Ferridsalze mit Oxalsäure oder Weinsäure im Lichte leichter reducirt werden, als mit Citronensäure. Diese Erscheinung hängt offenbar damit zusammen, dass die Oxalsäure und Weinsäure leichter oxydirbar ist, als Citronensäure*, und durch die Reduction des Ferridsalzes ist ja eine Oxydation der organischen Säure bedingt.

---

* Oxalsäure und Weinsäure zersetzt sich mit Kaliumdichromat rasch in der Kälte unter Kohlensäure-Entwickelung und Bräunung. Citronensäure wird aber äusserst langsam angegriffen (CAILLETET, Journ. de Pharm. **33**. 449; Chem. Centralbl. 1879. 14.)

2. Dass das Ferridoxalat im Lichte leichter zersetzlich ist, als seine Alkaloiddoppelsalze und dass von den letzteren das Kaliumdoppelsalz die geringste Zersetzung erleidet. Es ist bemerkenswerth, dass grössere oder geringere Beständigkeit der Salze gegen das Licht in diesem Falle mit dem Verhalten gegen erhöhte Temperatur parallel läuft, denn durch blosse Erwärmung bei Lichtausschluss wird nur das Ferridoxalat, nicht aber dessen Doppelsalze reducirt.

3. Dass das Chlor vom Eisenchlorid im Lichte bei Gegenwart von Oxalsäure und Citronensäure leichter abgespalten wird, als der Sauerstoff des betreffenden Eisenoxydsalzes. Dagegen findet bei Gegenwart von Weinsäure das umgekehrte statt.

4. Mit Rücksicht auf den soeben erwähnten Punkt geht hervor, dass die variable photochemische Zersetzung der Chloride und Oxyde im Lichte nicht mit der Affinität des Chlors und Sauerstoffes zum Eisen in Zusammenhang gebracht werden kann, da je nach der Natur der anwesenden organischen Substanz bald das Chlor, bald der Sauerstoff des Eisens leichter im Lichte abgespalten wird.

Betrachtet man die Eigenthümlichkeit des Eisenchlorides, Uranchlorides und Urannitrates, sowie des Quecksilberchlorides, sich in wässeriger Lösung am Lichte nicht oder äusserst wenig zu zersetzen, näher, und berücksichtigt man die Thatsache, dass diese Körper in Berührung mit Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Zucker, Cellulose etc. sich am Lichte rasch verändern, während doch die genannten organischen Stoffe für sich ebenfalls nicht oder wenig lichtempfindlich sind, so ergiebt sich:

5. Dass Gemenge von mehreren nicht lichtempfindlichen Substanzen die Eigenschaft einer grossen Lichtempfindlichkeit besitzen können (ohne dass sie eine neue Verbindung eingehen), wenn nur der eine austretende Bestandtheil mit einem anderen beigemengten in eine chemische Action einzutreten vermag. Die erwähnten Beispiele zeigen, dass nicht einmal immer eine so grosse Verwandtschaft des Chlors zu dem beigemengten organischen Bestandtheile nothwendig ist, als sie H. W. Vogel für einen „chemischen Sensibilisator" bei Silberverbindungen verlangt. Es dürfte vielmehr die Definition eines Sensibilisators für eine Reihe von Körpern dahin auszudehnen sein, dass nicht allein jene Körper, welche Chlor etc. überhaupt zu binden vermögen, Sensibilisatoren sind, sondern auch jene Substanzen, welche das im Lichte ausgeschiedene Chlor etc. in statu nascendi wenigstens durch Vermittelung des Lichtes zu binden, beziehungsweise mit ihm in eine chemische Action zu treten vermögen. Sonst lässt sich die grosse sensibilisirende Wirkung der erwähnten organischen Säuren, welche unter gewöhnlichen Umständen und der bei den erwähnten photochemischen Processen statthabenden grossen Verdünnung, Chlor etc. nicht in nennenswerther Weise zu binden vermögen, auf Eisenchlorid, Quecksilberchlorid, Urannitrat etc. nicht genügend erklären.

Setzt man eine Eisenchlorid + Oxalsäurelösung und zugleich eine Quecksilberchlorid + Oxalsäurelösung von äquivalenter Concentration dem weissen Tageslichte aus, wägt das aus letzterer gefällte Quecksilberchlorür direct und bestimmt in ersterer das Eisenoxydul durch aufeinanderfolgendes Vermischen mit Quecksilberchlorid, Sodalösung und Salzsäure, wobei Quecksilberchlorür ausgeschieden und gewogen wird, so ergab sich:

6. Dass in einem Gemische von Eisenchlorid und Oxalsäure im Lichte eine merklich grössere äquivalente Menge Eisenchlorür gebildet wird, als in dem Gemenge von Quecksilberchlorid und Oxalsäure Quecksilberchlorür entsteht. Die moleculare Zersetzung im Lichte ist bei Eisenchlorid + Oxal-

säure grösser, als bei Quecksilberchlorid + Oxalsäure, und auch grösser, als bei Quecksilberchlorid + Ammoniumoxalat. Dieses Verhalten ist bemerkenswerth, weil das Chlor an Eisen fester, als an Quecksilber gebunden ist und im Lichte bei Gegenwart von organischen Substanzen dennoch das erstere leichter als das letztere zersetzt wird. In diesem Falle läuft die Zersetzlichkeit der Verbindungen im weissen Lichte durchaus nicht mit der grösseren oder geringeren Affinität der Componenten dieser Verbindungen parallel.

Da in diesen Fällen die Absorption der lichtempfindlichen Lösungen für die einzelnen Theile des Sonnenspectrums eine verschiedene ist, und die photochemische Zersetzung mit der Absorption eng zusammenhängt, so erscheint es geboten, die relative quantitative Zersetzung dieser Salze in den verschiedenen Spectralzonen zu untersuchen. Ich behalte mir diese weitere Untersuchung vor.

Die in der Tabelle angeführten Zahlen, welche die relative Grösse der Zersetzung der Eisensalze im Lichte ausdrücken, haben ihre volle Gültigkeit bei Lösungen von 1 bis 5 p. c. Eisenchlorid oder der äquivalenten Oxydsalzmenge. Mit steigender Concentration steigt die Lichtempfindlichkeit im Allgemeinen und zugleich vermindern sich die Differenzen der aus den verschiedenen Lösungen als unlöslich ausgeschiedenen Quantitäten von Ferrooxalat.

Sehr auffallend verschieden von den wässerigen Lösungen verhalten sich aus diesem Grunde die auf Papier eingetrockneten Gemenge der erwähnten Eisensalze gegen das Licht.

Um die Differenzen in der Lichtempfindlichkeit unter diesen Umständen zu constatiren, wurde Papier mit den betreffenden Salzlösungen getränkt und nach dem Trocknen mehrere Streifen zugleich unter einem Vogel'schen Papier-Photometer, welches sich zu solchen Versuchen vortrefflich eignet, belichtet. Hierauf wurde es in eine Ferridcyankalium-Lösung getaucht, und wodurch die „Lichtgrade" in blauer Farbe sichtbar wurden. Auch bei dieser Versuchsreihe erwies sich das Gemisch von Eisenchlorid und Oxalsäure am lichtempfindlichsten von allen; weniger lichtempfindlich war Ferridoxalat, dann folgte das Ammonium- und Natrium-Ferridoxalat und noch weniger war das Kalium-Ferridoxalat zersetzt worden. Die Differenzen der Empfindlichkeit der einzelnen Doppelsalze waren nicht so gross, wie bei den wässerigen Lösungen, namentlich das Natrium- und Ammoniumsalz war fast gleich empfindlich. Ich gebe deshalb dem Natrium-Ferridoxalate zu photographischen Arbeiten (Cyanotypie, Chrysotypie etc.) den Vorzug vor anderen Doppelsalzen des Ferridoxalates, weil es sehr schön krystallisirt, sehr lichtempfindlich und leicht in Wasser löslich ist.

Wo es thunlich erscheint, wird ein Gemisch von Eisenchlorid und Oxalsäure anzuwenden sein, weil es die grösste Lichtempfindlichkeit besitzt. Eisenchlorid mit Weinsäure oder Citronensäure ist auch nach dem Trocknen auf Papier weniger empfindlich als mit Oxalsäure, aber der Unterschied ist bei Weitem nicht so stark, wie in wässerigen Lösungen. (Wien. Sitzungsber. 22. Oct. Sep.-Abdr. vom Vf. mitgetheilt. Wien, Techn. Hochschule, Laboratorium des Prof. Dr. J. J. Pohl.)

Kleine Mittheilungen.

Weisse Nickelbronce. Die französische Gesellschaft „Société française anonyme de Nickel" stellt gegenwärtig eine weisse Nickelbronce dar, mit der ausgesprochenen Absicht, die Metallvernickelung gänzlich zu verdrängen. Das Metall, das die Gesellschaft zur Darstellung dieser Bronce verwendet, enthält 60—70 p. c. Nickel und wird von JOHN HIGGINSON & Co. in Numea durch Rösten oder Schmelzen des Garnierites gewonnen. Dieses Erz bildet ausgedehnte Lager in Neu-Caledonien. In den Werken der Société anonyme zu Marseille wird der geröstete Garnierit zu Barren geschmolzen, welche 99,5 p. c. Nickel und nebenbei noch 0,25 p. c. nutzbare Metalle enthält. Das Verhältniss, in welchem das Nickelmetall mit Kupfer, Zink und Zinn legirt wird, ist je nach dem Zwecke, zu welchem die Legirung dienen soll, ein verschiedenes. Um die Oxydirbarkeit der Legirung zu verhindern, ist ein Nickelgehalt von mindestens 20 p. c. unerlässlich. Bei diesem Gehalte ist auch die Farbe der Legirung schon ganz die beliebte. Die Herstellungskosten von Gegenständen aus Nickelbronce belaufen sich ebenso hoch als die aus Kupfer oder Messing; da nun die neue Legirung bedeutend fester als diese Metalle ist, können viele daraus zu fertigende Gegenstände bedeutend leichter gehalten werden. Diese Eigenschaften, sowie die Widerstandsfähigkeit gegen Atmosphärilien bedingt die vorzügliche Anwendbarkeit der Nickelbronce für mathematische, musikalische und andere Instrumente, Münzen und noch vieles andere. Auch auf die Eigenschaften anderer Metalle übt ein Nickelzusatz günstigen Einfluss aus. So wird Stahl durch einen kleinen Nickelgehalt härter und widerstandsfähiger gegen atmosphärische Einflüsse und scharfe Werkzeuge hieraus halten länger, als solche aus gewöhnlichem Stahle. Auch ist bereits ein Nickelglockenmetall dargestellt worden. (Chem. Z.; Oest. Z. **28**. 462.)

Patente: G. AARLAND, Stollberg. Verfahren zur *Zersetzung geschwefelter alkalischer Erden mittels Chlorcalcium behufs Gewinnung von Schwefel.* In dem Schaffner-Helbig'schen Verfahren zur Regeneration des Schwefels aus Sodarückständen ersetzt der Erfinder die hierbei angewandte Chlormagnesiumlösung durch Chlorcalciumlösung. (D. P. 10486. 24. Dec. 1879.) — G. d'ADELSWÄRD, Paris. *Herstellung reinen Magnesiahydrates* zum Zwecke der Herstellung *feuerfester Ziegel.* Dolomit wird in Salzsäure gelöst und die Lösung durch Kalk gefällt. (D. P. 11321. 7. Jan. 1880.) — A. d'ANDIRON und G. WEGELIN, Mühlhausen. *Erzeugung schwarzer Farbstoffe.* Anilinschwarz soll nicht aus reinem Anilin, sondern aus einer Mischung von 2 Theilen Anilin und 1 Theil Xylidin oder der äquivalenten Menge Cumidin bereitet werden, oder auch aus einer Mischung von gleichen Theilen flüssigen und festen Toluidins, oder einer Mischung von 2 Theilen flüssigem Toluidin und 1 Theil Xylidin. (E. P. 4123. 11. Oct. 1879.)

Inhalt: Aarland, G., Gewinnung von Schwefel 800. — Adelswärd, G. d', Feuerfeste Ziegel 800. — Andiron, A. d', und G. A. Wegelin, Schwarze Farbstoffe 800. — Balbiano, R., und A. Testa, Dibutyllactinsäure 792. — Béchamp, A., Bildung von Chloroform aus Alkohol und Chlorkalk 788. — Belohoubek, A., Analysen böhmischer Graphitsorten 793. — Boettinger, C., Verhalten der Glyoxylsäure gegen Kalihydrat 79.. — Buri, E., Mineralwasser von Niederbronn im Unter-Elsass 794. — Campani, G., und D. Bizzarri, Hippursäure-Butyläther 792. — Claisen, L., und P. J. Antweiler, Derivate des Trichloracetylcyanides 791. — Clarke, F. W., und M. E. Owens, Neue Varietät des Tetraëdrites 793. — Clarke, F. W., und H. Stallo, Constitution der Antimontartrate 792. — Cossa, A., und M. Zecchini, Neutrales Cerwolframat 789. — Delachanal, Mineralwasser von Bagnoles de l'Orne 794. — Ditte, A., Einwirkung von Chlor und Chlorwasserstoff auf Chlor... 789. — Eder, J. M., Zersetzung des Eisenchlorides und einiger organischer Ferridsalze im Lichte 795. — Endemann, H., Constitution des Ultramarins 789. — Gladstone, J. H., und A. Tribe, Jodaluminiumreaction 79.. — Hampton, F., Phosphorpentajodid 788. — Hannay, J. B., Beschaffenheit der Flüssigkeiten bei ihren kritischen Temperaturen 785. — Hautefeuille, P., und J. Chappuis, Ozonbildung durch das elektrische Effluvium bei Gegenwart eines anderen Gases 787. — Hidden, W. E., Neues Meteoreisen von Nord-Carolina 795. — Hjelt, E., Einwirkung von Wasser auf Malonsäureester bei höherer Temperatur 792. — Hüfner, G., Metamerie bei organischen Verbindungen 791. — Kolbe, H., Metamerie bei organ. Verbb. 791. — Lipp, A., Derivate des Isobutyraldehydes 793. — Markownikoff, W., Glycerin der sechsten Kohlenstoffreihe 791; Itaconsäureanhydrid 79.. — Menschutkin, N., Zur Kenntniss der mehratomigen Alkohole 792; Einfluss der Isomerie der Glykole auf die Bildung ihrer Essigsäureäther 792. — Meyer, L., Verdampfung ohne Schmelzung 785; Atomgewicht des Berylliums 789. — Michael, A., Darstellung von Methylaldehyd 793; Nickelbronce, weisse 800. — Pabst, J. A., Oxydation des Mannits 792. — Raoult, F. M., Gefrierpunkt alkohol. Flüssigkeiten 791. — Schreiner, L., Metamerie bei organ. Verbind. 789. — Silber, P. G., Einwirk. von Chlorwasserstoff bei höherer Temperatur auf die Ultramarine 789. — Simpson, M., Einwirk. von Acetylchlorid auf Valeraldehyd 793. — Testa, A., Einwirkung des Kalihydrates auf Chlorisobuttersäureäthyläther 792. — Thomsen, J., Galvanische Combinationen 787. — Ulich, L., Analyse des Newawassers 794.

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

No. 51. **Chemisches Central-Blatt.** 22. Decemb. 1880.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

D. Mendelejeff, *Zur Geschichte des periodischen Gesetzes.* (Ber. Chem. Ges. **13.** 1796—1804. 25. Oct. [10. Mai] Petersburg.)

Wilh. Ostwald, *Volumchemische Studien.* III. Ueber Massenwirkung des Wassers. (Journ. pr. Chem. [N. F.] **22.** 305—322.)

A. Leeds, Ueber die *Wirkung des Lichtes auf die löslichen Jodide und Umrisse einer neuen aktinometrischen Methode.* Lösliche Jolide zersetzen sich im Lichte, selbst im intensivsten Sonnenlichte nur bei Gegenwart von Sauerstoff nach der Gleichung:

$$4MJ + 4HA + O_2 = 4MA + 2H_2O + 2J_2,$$

wo A ein einwerthiges Säureradical ist. Die Menge des abgeschiedenen Jods wächst mit der Concentration und der Zeit. Bei gleicher Lichtintensität und äquivalenten Mengen Säure verhält sich die Wirkung der Salzsäure zu der von $^1/_2 H_2SO_4$ wie 1,45 : 1. (Journ. Amer. Chem. Soc. **2.** 249.)

A. Leeds, *Die bei der Zersetzung äquivalenter Mengen von Jodiden geltenden Gesetze.* (Journ. Amer. Chem. Soc. **2.** 270.)

Berthelot, Ueber die *Bildungswärme des Schwefelkohlenstoffes.* Gemäss der Gleichung: C_2S_4 Gas $+ O_{12} = C_2O_4 + 2S_2O_4$ erhielt Vf. für constantes Volumen: + 252,8 cal, für constanten Druck: + 253,3 cal. Die Verbrennung wurde in der Platinbombe ausgeführt, wobei sich beträchtliche Mengen Schwefelsäure bildeten, diese wurden bestimmt und als schweflige Säure in Rechnung gezogen. Aus obigen Zahlen ergiebt sich, dass die Verbrennungswärme des flüssigen Schwefelkohlenstoffes + 246,9 cal oder (wenn man die Differenz der specifischen Wärmen des flüssigen und gasförmigen Zustandes in Rechnung zieht) genauer + 246,6 cal beträgt. Favre und Silbermann haben 258,5 cal gefunden, allein sie übersahen die Bildung der Schwefelsäure. Vf. berechnet aus seinen Zahlen:

C_2 (Diamant) $+ S_4$ fest $= C_2S_4$ Gas, absorbirt . . .	—21,1 cal
C_2S_4 flüssig	—14,4 cal.

Der Schwefelkohlenstoff wird also unter Wärmeabsorption aus seinen festen Elementen erzeugt; allein es ist wahrscheinlich, dass bei der Bildung des gasförmigen Schwefelkohlenstoffes Wärme entwickelt wird. (C. r. **91.** 707—708. [2.*] Nov.)

Berthelot, Ueber die *Bildungswärme der Haloidäther.* Die Bestimmung der Bildungswärme der Haloidäther bietet grosse Schwierigkeiten dar, sowohl in Bezug auf die in Anwendung zu bringenden Reactionen, als auch in Betreff der experimentellen Ausführung. Die Aether des Amylens konnten direct durch Verbindung der entsprechenden Wasserstoffsäuren mit Amylen dargestellt werden; allein dieses Verfahren ist für die Aethyläther nicht anwendbar, weil die Verbindung des Aethylens mit den Wasserstoffsäuren viel zu langsam ist; ebenso wenig kann sie für die Methyläther benutzt werden, weil das Methylen bis jetzt noch unbekannt ist. Die directe Einwirkung des Methyl- und Aethylalkohols auf die Wasserstoffsäuren ist bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls viel zu langsam, um in dem Calorimeter gemessen werden zu können. Was die Methoden der Wechselzersetzung betrifft, welche dem Vf. früher die Bestimmung der Bildungswärme der Oxalsäure- und

Essigsäureäther ermöglichten, und die sich im Allgemeinen auf die Aetherderivate der organischen Säuren ausdehnen lassen, so konnte keine gefunden werden, welche für die Haloidäther hätte benutzt werden können, und zwar wegen des nicht genau festzustellenden Endzustandes. Das Phosphorsuperchlorid z. B., welches sich für die Darstellung der Chlorwasserstoffäther so wirksam erweist, bildet zu gleicher Zeit Aethylphosphorsäure, deren Natur wenig bekannt, und deren Bildungswärme schwer zu bestimmen ist. Ebensowenig lässt sich die vereinte Wirkung von Phosphor und Jod oder Brom benutzen, weil hier ebenfalls äthylphosphorige Verbindungen entstehen, die chemisch und calorimetrisch wenig bekannt sind. Man musste daher zur Bestimmung der Verbrennungswärme der Haloidäther seine Zuflucht nehmen und die allgemeine Rechnungsmethode anwenden, welche Vf. im Jahre 1865 für die Bildungswärmen der organischen Verbindungen überhaupt benutzt hat. Hierbei wird die Bildungswärme aus der Differenz verhältnissmässig grosser Zahlen berechnet, was nicht immer passend ist. Aber die Verbrennungswärmen der Methyl- und Aethylverbindungen sind nicht so gross, dass die Rechnungsfehler die Beobachtungsfehler überschreiten könnten.

Nachdem in dieser Weise das Princip festgestellt war, schritt Vf. zur Ausführung desselben. Hierbei gewährte die Anwendung des calorimetrischen Detonators Erleichterungen, welche keine andere Verbrennungsmethode gewährt; ja es ist sogar zweifelhaft, ob irgend eine der letzteren auf die Verbrennung der Haloidäther, insbesondere der Brom- und Jodwasserstoffäther angewendet werden könnte, wegen der oft gleichzeitigen Abscheidung des Halogens, seiner Wasserstoffsäure und des Wassers, welches sich damit verbindet. Durch die Anwendung des Detonators wurden diese Schwierigkeiten überwunden oder konnten wenigstens in Rechnung gezogen werden. Vf. will es trotzdem nicht verschweigen, dass die so bestimmten Verbrennungswärmen und infolge dessen auch die davon abgeleiteten Bildungswärmen nicht ganz den Grad von Uebereinstimmung zeigen, wie die Verbrennungswärmen organischer Körper, die nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehen.

1. *Methylchlorid*, C_2H_3Cl. Dasselbe wurde im Gaszustande angewendet, nachdem seine Reinheit durch die eudiometrische Analyse festgestellt war. Das Methylchlorid muss liefern und lieferte in der That sein gleiches Volumen Kohlensäure; die bei der Analyse verbrauchte Sauerstoffmenge überschritt etwas die berechnete, weil sich immer etwas Chlor auf Kosten von Salzsäure bildet. Das Gas war durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Methylalkohol dargestellt worden, und zwar ohne Anwendung von Schwefelsäure, weil dabei immer gewöhnlich Methyläther entsteht. Das Methylchlorid enthält verschiedene Verunreinigungen und konnte deshalb nicht angewendet werden.

Die Detonationen wurden mit einem Gemenge Aethers mit überschüssigem Sauerstoff in der mit Platin ausgekleideten Stahlbombe mit Platin-Schraubenhahn, welche in Fig. 11 bis 15, Taf. VI. abgebildet und auf S. 778 beschrieben ist, ausgeführt. Dieses Instrument wird weder von Chlor, noch von Brom, noch von Wasserstoffsäuren angegriffen. Man brachte zuerst in die Bombe ein dünnwandiges Glasfläschchen, in welches 3—4 g Wasser eingeschmolzen waren, bestimmt zur Absorption der Chlorwasserstoffsäure. Bei der Verbrennung der Jodäther war dies überflüssig, da sich hier keine Wasserstoffsäure bildet; beim Bromäther ist die Explosion nicht stark genug, um die Flasche zu zertrümmern, man muss daher das Wasser nach der Explosion durch den Schraubenhahn einlassen, was durch die im Innern erzeugte Druckverminderung erleichtert wird.

Die Menge des Methylchlorids, welche man verwendete, betrug 0,269 – 0,291 g; sie wurde aus der entstandenen Kohlensäure berechnet. Durch Vergleichung dieser Menge mit dem Gewichte der in der Bombe vorhandenen Salzsäure berechnete man das Gewicht des abgeschiedenen Chlors: letzteres variirte zwischen 3,3 und 18,5 p. c. Die Correction ergab sich aus der Differenz zwischen den Bildungswärmen der gelösten Wasserstoffsäure und des Wassers: sie überstieg nie 0,8 cal. Indem man für die Rection die Gleichung

$$C_2H_3Cl + O_6 = C_2O_4 + HCl \text{ Gas} + H_2O_2 \text{ flüssig}$$

zu Grunde legte, ergab sich die Verbrennungswärme bei Gegenwart von Wasser und für constantes Volumen im Mittel von 4 Versuchen für 50,5 g Aether: 172,9 cal oder für gasförmigen Chlorwasserstoff und constanten Druck: 156,5 cal. Daraus berechnet sich:

$$C_2 \text{ (Diamant)} + H_2 + Cl = C_2H_3Cl \text{ Gas, entwickelt} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad + 28,5 \text{ cal.}$$

2. *Methylbromid*, C_2H_3Br. Durch Verbrennung desselben entsteht ein gleiches Volumen Kohlensäure unter Absorption von 7 Aequivalent Sauerstoff:

$$C_2H_3Br + O_7 = C_2O_4 + 3HO + Br.$$

Die Menge der nebenbei entstehenden Bromwasserstoffsäure ist, wie man sich durch directe Versuche überzeugt hat, so unbedeutend, dass sie vernachlässigt werden kann, besonders wenn man bedenkt, dass die Bildungswärme der verdünnten Bromwasserstoffsäure (+ 33,[illegible]) nahezu gleich der des Wassers (+ 34,5) ist. Im Uebrigen geht die Verbrennung [illegible]

dann glatt von statten, wenn man hierzu die theoretischen Verhältnisse anwendet. Man fand im Mittel von 4 Versuchen 180,4 cal für constantes Volumen; aber da unter diesen Bedingungen nur etwa $^4/_5$ des Broms gasförmig waren, so sind — 0,7 zu streichen; im Gegentheil sind + 0,7 zu addiren, wenn man die Verbrennungswärme für constanten Druck berechnen will, diese bleibt demnach gleich 180,4. Hieraus berechnet sich:

C_2 (Diamant) + H_3 + Br Gas = C_2H_3Br Gas, entwickelt . . . . + 17,1 cal.

3. *Methyljolid*, C_2H_3J. Die Verbrennung erfolgt ganz glatt nach der Gleichung:

$$C_2H_3J + O_7 = C_2O_4 + 3HO + J.$$

Für constantes Volumen und gasförmigen Aether ergab sich im Mittel 187,65, für constanten Druck also 188,7. Diese Zahl reducirt sich für gasförmiges Jod auf 183,3. Es berechnet sich daraus:

C_2 (Diamant) + H_3 + J Gas = C_2H_3J Gas, entwickelt . . . . + 14,2 cal
J fest, C_2H_3J flüssig . . . . + 15,0 cal.

4. *Aethylchlorid*, C_4H_5Cl. Wie Vf. schon früher mitgetheilt hat, berechnet sich hier die Bildungswärme folgendermassen:

C_4 (Diamant) + H_5 + Cl = C_4H_5 Cl Gas . . . . + 38,5 cal.

5. *Aethylbromid*, C_4H_5Br. Bei der Detonation dieses Aethers entwickelt sich zugleich Brom und Bromwasserstoff; nachdem dies in Rechnung gezogen, ergab sich auf Grund der folgenden Gleichung:

$$C_4H_5Br \text{ Gas} + O_{13} = 2C_2O_4 + 5HO \text{ flüssig} + Br \text{ Gas},$$

für constantes Volumen im Mittel von 4 Versuchen 328,4 und für constanten Druck 329,5.

C_4 (Diamant) + H_5 + Br Gas = C_4H_5Br Gas . . . . + 31,0 cal
Br flüssig, C_4H_5Br flüssig . . . . + 33,7 cal.

6. *Aethyljodid*, C_4H_5J. Die Bildungswärme dieses Aethers konnte nicht durch Verbrennung bestimmt werden, da seine Spannung zu gering ist, sie wurde durch directe Substitution mittels Brom gemessen, indem man jedes Mal 24 g Aether anwendete; es ergab sich durch Untersuchung der Produkte, dass die Reaction fast genau nach der Gleichung:

$$C_4H_5J \text{ flüssig} + Br \text{ flüssig} = C_4H_5Br \text{ flüssig} + J \text{ fest}$$

statt findet. Zieht man die Mengen des Jods in Rechnung, welche in dem Aethylbromid gelöst bleibt, so entwickeln sich bei dieser Reaction 9,76 cal, woraus sich berechnet:

C_4 (Diamant) + H_5 + J fest = C_4H_5J flüssig entwickelt . . . . + 23,9 cal
C_4 + H_5 + J Gas = C_4H_5J Gas . . . . + 22,8 cal.

Wurde diese letztere Reaction mit überschüssigem Brom ausgeführt, so entwickelte sich eine beträchtlich grössere Wärmemenge, was sich daraus erklärt, dass das Brom sich zu gleicher Zeit mit Jod und Bromwasserstoffäther verbindet; letztere Verbindung kann direct beobachtet werden. Sie erfolgt ohne Substitution und mit einer solchen Wärmeentwicklung, dass das Gemenge dadurch ins Sieden geräth:

C_4H_5Br flüssig + Br flüssig, bei 9°, entwickelt: + 1,4 cal; Br_2: + 2,3 cal; Br + 3,0 cal.

Es bilden sich also hierbei Verbindungen, die den alkalischen Perbromiden und Perjodiden analog sind.

7. *Aethylenjodid*, mit 2 Aequivalent Brom behandelt, giebt Bromjod verbunden oder gemengt mit einem krystallisirten Aethylenbromojodid C_4H_4BrJ, welches bei 165° flüchtig ist und sich durch Behandlung mit schwefliger Säure isoliren lässt.

$C_4H_4J_2$ fest + Br_2 flüssig = C_4H_4BrJ + BrJ, entwickelt . . . . + 13,9 cal.

Wendet man einen Ueberschuss von Brom und dann schweflige Säure an, so geht alles in die Verbindung: $C_4H_4Br_2$ über. (C. r. **91**. 701—707. [2*] Nov.)

Berthelot. Ueber die *Bildungswärme des Dimethyls und über seine Beziehungen zur Methyl- und Aethylreihe*. In seiner Untersuchung über die Verbrennungswärme der wichtigsten Kohlenwasserstoffe hat der Vf. die Bildungswärme des Dimethyls oder Aethylenhydrürs $(C_2H_3)_2$ = + 388,8 cal gefunden und daraus die Bildungswärme des Kohlenwasserstoffes aus den Elementen = + 6,2 cal berechnet. Da ihm einige Zweifel über die Genauigkeit dieser Bestimmung aufgetaucht sind, so hat er zwei neue Bestimmungen der Verbrennungswärme des Dimethyls ausgeführt und: + 389,6 cal und + 389,9 cal, im Mittel = + 389,75 cal bei constantem Druck gefunden. Da das Resultat von dem ersten

nicht wesentlich abweicht, so nimmt er das allgemeine Mittel + 389,3 cal an. Hieraus ergiebt sich für die Bildungswärme:

$$2(C_2 \text{ Diamant} + H_3) = (C_2H_3)_2 \text{ entwickelt} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad + 5{,}7 \text{ cal.}$$

Folgendes sind die Werthe für die Bildungswärmen der wichtigsten Methyl- und Aethylverbindungen, wie sie sich aus den Versuchen ergaben:

Name	Elemente	Formel	Bildungswärme	
			Gaszustand	Flüssig
Formen (Methan) .	C_2(Diam) + H_4	C_2H_4	+18,5	—
Dimethyl . . .	$2(C_2 + H_3)$	$(C_2H_3)_2$	+ 2,85×2	—
Dimethylen . . .	$2(C_2 + H_2)$	$(C_2H_2)_2$	— 7,7 ×2	—
Acetylen . . .	$2(C_2 + H)$	$(C_2H)_2$	—30,5 ×2	—
Methylchlorid . .	$C_2 + H_3 + Cl$	C_2H_3Cl	+28,5	—
Methylbromid . .	C_2+H_3+Br Gas	C_2H_3Br	+17,1	—
Methyljodid . .	C_2+H_3+J Gas	C_2H_3J	+14,2	+20,7 J fest +15,3
Methyläther . .	$2(C_2+H_3+O)$	$(C_2H_3O)_2$	+25,4 ×2	—
Methylalkohol nach F. u. S.	$C_2 + H_4 + O_2$	$(C_2H_4O_2)$	+53,6	+ 62,0
Aethylchlorid . .	$C_4 + H_5 + Cl$	C_4H_5Cl	+38,5	—
Aethylbromid . .	C_4+H_5+Br Gas	C_4H_5Br	+31,0	+ 37,7 Br flüs. +33.7
Aethyljodid . . .	C_4+H_5+J Gas	C_4H_5J	+22,8	+ 29,3 J fest +24.9
Aethyläther . .	$2(C_4+H_5+O)$	$(C_4H_5O)_2$	+32,6 ×2	+ 36,0 × 2
Aethylalkohol . .	$C_4 + H_6 + O_2$	$C_4H_6O_2$	+60,7	+ 70,5

Relationen zwischen dem Dimethyl und den Methylverbindungen. Die Umwandlung des Formens in Dimethyl erfolgt durch Trennung von Wasserstoff nach denselben Volumenverhältnissen, wie die Zersetzung der Hydrosäuren.

$$2C_2H_4 = (C_2H_3)_2 + H_2, \text{ absorbirt} \quad . \quad . \quad . \quad -31{,}3 \text{ cal.}$$

Diese Umwandlung erfolgt thatsächlich bei Rothglühhitze, und die dabei absorbirte Wärme steht ihrer absoluten Menge nach derjenigen Wärmemenge nicht sehr fern, welche bei der Zersetzung des Bromwasserstoffgases absorbirt wird.

$$2HBr = Br_2 \text{ Gas} + H_2 \text{ absorbirt} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad -27{,}0 \text{ cal.}$$

Vergleicht man diese beiden Reactionen näher, so ergiebt sich, dass sie nicht nur bei nahezu gleicher Temperatur stattfinden, sondern auch beide durch die umgekehrten Reactionen begrenzt sind: beim Bromwasserstoffe ist es eine einfache Dissociation, welche unmittelbar umkehrbar ist, da nur ein einziges Product entsteht, während sie beim Formen verwickelter ist, indem vier Kohlenwasserstoffe dabei auftreten: Formen, Dimethyl, Dimethylen und Acetylen. Jeder derselben wird unter Wärmeabsorption aus dem vorigen gebildet, doch sind sie unter einander durch ein umkehrbares pyrogenes Gleichgewicht verbunden, infolge dessen sie bei Rothglühhitze neben einander existiren und sich gegenseitig regeneriren lassen.

Setzt man die Vergleichung zwischen dem Dimethyl und den einfachen Radicalen fort, indem man die bei der Trennung der Halogene aus den entsprechenden Methylverbindungen absorbirte Wärme berechnet, so ergiebt sich:

$$2(C_2HCl - Cl) = (C_2H_3)_2, \text{ absorbirt} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad -25{,}6 \times 2 \text{ cal}$$
$$2(C_2H_3Br - Br) = (C_2H_3)_2 \quad \text{„} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad -14{,}2 \times 2 \text{ cal}$$
$$2(C_2H_3J - J) = (C_2H_3)_2 \quad \text{„} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad -11{,}3 \times 2 \text{ cal.}$$

Diese Zahlen erinnern an die, welche der Zersetzung der Wasserstoffsäuren entsprechen, nämlich: —22,0 × 2 für 2HCl; —13,5 × 2 für 2HBr; —1,6 für 2HJ. Sie sind kaum niedriger als die bei der Zersetzung des Chlor-, Brom- und Jodsilbers erhaltenen (29,0; 27,7; 19,7) und stehen ebenfalls denen nahe, welche den Haloidverbindungen des Phosphors (23; 14,2; 3,5) und des Arsens (20,3; 15,7; 4,2) entsprechen.

Bei der Zersetzung des Methylenoxydes und der Abscheidung von Sauerstoff (eine Reaction, die sich nicht direct ausführen lässt) würde folgende Gleichung gelten:

$$2(C_2H_3O - O) = (C_2H_3)_2, \text{ würde absorbiren} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad -44{,}1 \text{ oder } -22{,}0 \times 2 \text{ cal.}$$

eine Zahl, die etwas niedriger ist, als die für die Zersetzung des Wasserdampfes (−59) geltende, und denen für die Zersetzung des Bleioxydes (25,5), der Kupferoxyde (21 und 19,2) und der Quecksilberoxyde (21 und 15,8) für jedes Aequivalent Sauerstoff nahe steht.

Für die Abscheidung von Hydroxyl aus Methylalkohol, berechnet aus der Bildungswärme des flüssigen Wasserstoffsuperoxydes erhält man:

$$2(C_2H_4O_2 \text{ flüssig} - HO_2) = (C_2H_3)_2, \text{ absorbirt} \quad . \quad . \quad -40 \times 2,$$

während die Abscheidung von Hydroxyl aus Wasser einen analogen Werth ergiebt:

$$2(H_2O_2 \text{ flüssig} - HO_2) = H_2, \text{ würde absorb.} \quad . \quad . \quad -45{,}7 \times 2.$$

Diese Zahlen zeigen, dass die thermischen Relationen zwischen dem Dimethyl und den Methylverbindungen nicht sehr verschieden von denen sind, welche zwischen dem Wasserstoffe oder den leicht reducirbaren Metallen und ihren binären Verbindungen existiren, allein es besteht die wesentliche Differenz, dass der Wasserstoff und die Metalle die Rolle von Radicalen spielen, während das Dimethyl, welches durch Zersetzung der Methylverbindungen entsteht, nicht wieder auf directem Wege zur Regeneration jener dienen kann. Indessen spielt das Dimethyl in einer gewissen Hinsicht doch die Rolle eines Radicales, indem es bei Rothglühhitze Formen liefert.

Relationen zwischen dem Dimethyl und den Aethylverbindungen. Diese werden sowohl durch Substitution, als auch durch Verbindungen ausgedrückt. Für die Haloidäther (im Gaszustand) ergeben sich folgende Zahlen:

$C_4H_6 + Cl_2 = C_4H_5Cl + HCl$, entw.	+54,8 cal
$C_4H_6 + Br_2 = C_4H_5Br + HBr$ „	+38,8 „
$C_4H_6 + J_2 = C_4H_5J + HJ$ „	+16,3 „
$H_2 + Cl_2 = 2HCl$, entw.	+44,0 „
$H_2 + Br_2 = 2HBr$ „	+27,0 „
$H_2 + J_2 = 2HJ$ „	− 1,6 „.

Diese Werthe nehmen vom Chlor nach Brom und Jod hin ab und sind in der Aethylreihe stets grösser.

Die Formenreihe dagegen giebt kleinere Zahlen:

$C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_3Cl + HCl$	+22,0 cal
$C_2H_4 + Br = C_2H_3Br + HBr$	+12,1 „
$C_2H_4 + J_2 = C_2H_3J + HJ$	− 5,1 „.

Für die Bildung der einfachen Aether im Gaszustande hat man:

$2(C_2H_4 + O_2) = (C_2H_3O)_2 + H_2O_2$	+36,4 cal
$2(C_4H_6 + O_2) = (C_4H_5O)_2 + H_2O_2$	+56,4 „

Die einfachen Substitutionen entwickeln in der Aethylreihe (Gaszustand):

Cl für Br	+11,4 cal
Cl für J	+14,3 „
Br für J	+ 2,9 „

In der Aethylreihe:

Cl für Br	+ 7,5 cal
Cl für J	+15,7 „
Br für J	+ 8,2 „.

Das thermische Zeichen der Reactionen bleibt also ebenso wie bei den Metallverbindungen das gleiche, aber die absoluten Werthe nähern sich mehr denen für Metalle: Silber, Kupfer, Blei und Quecksilber, als denen für die Alkalimetalle. Die Bildung der Haloidäther aus den Alkoholen (alle Körper gasförmig) entwickelt, in der Methylreihe:

$$C_2H_4O_2 + HCl = C_2H_3Cl + H_2O_2$$

Methylchlorid	+11,9 cal
Methylbromid	+ 9,0 „
Methyljodid	+19,5 „.

In der Aethylreihe:

$$C_4H_6O_2 + HCl = C_4H_5Cl + H_2O_2$$

Aethylchlorid	+14,8 cal
Aethylbromid	+15,8 „
Aethyljodid	+21,1 „

Es findet also in allen Fällen eine beträchtliche Wärmeentwicklung statt, welche bei den Aethyläthern, resp. bei den Jodiden grösser ist, als bei den Methyläthern, resp. den Bromiden und Chloriden; dies stimmt mit der von Villiers constatirten rascheren Bildungsweise der Jodide überein.

Die Bildung der Aether durch einfache Addition aus Kohlenwasserstoffen und Hydrosäuren entwickelt:

$C_4H_4 + HCl$	+31,9 cal
$C_4H_4 + HBr$	+32,9 „
$C_4H_4 + HJ$	+39,0 „

Diese Werthe stehen einander nahe, sind aber nicht identisch, nahezu so wie die Bildungswärmen der festen Ammoniaksalze aus denselben Säuren: +42,5, +45,6 und +44,2. Die Grössenordnung der Werthe würde in beiden Reihen nahezu dieselbe sein, wenn man die Bildung der Aether auf den festen Zustand berechnen könnte. Für den flüssigen Zustand ergiebt sich bereits 38,3; 39,5; 46,5.

Die Bildungswärme der Aether mit organischen, sauerstoffhaltigen Säuren ist weit geringer; sie beträgt z. B. für den gasförmigen Essigäther aus Aethylen und gasförmiger Essigsäure +11,2, dagegen entwickelt die Bildung des gasförmigen Aethylenbromides aus seinen gasförmigen Composanten $C_4H_4 + Br_2 + C_4H_4Br_2$, eine Wärmemenge (+29,1), welche wenig verschieden von der des Aethylbromids (+32,9) ist.

Die Bildungswärmen der Haloidäther des Aethyls überschreiten die der Aether des Amylens bedeutend. Letztere betragen, für den Gaszustand berechnet:

$C_{10}H_{10} + HCl$	+16,9 cal
$C_{10}H_{10} + HBr$	+13,2 „
$C_{10}H_{10} + HJ$	+10,6 „

Der Unterschied ist von derselben Art, wie der zwischen den Ammoniaksalzen starker Säuren (NH_3 + HCl: +42,5) und denen schwacher Säuren (NH_3 + HCy: +20,5), eine Relation, die mit der relativen Beständigkeit der beiden Aethergruppen und Ammoniaksalzgruppen übereinstimmt. (C. r. **91.** 737—44. [8.*] Nov.)

Isambert, Ueber die *Verbindungen des Ammoniakgases mit Palladiumchlorür und -jodür.* Palladiumjodür absorbirt bekanntlich Ammoniakgas und giebt damit Palladiammoniumjodid $PdJ,2NH_3$. Erhitzt man dasselbe im Vacuum, so entweicht Ammoniak und die Tension dieses Gases, welches bei derselben Temperatur constant bleibt, beträgt bei 110° eine Atmosphäre. Wenn die Hälfte dieses Gases ausgetrieben ist, so vermindert sich die Tension rasch, und erst bei 235° erhält man wieder die constante Spannung von einer Atmosphäre. Der Farbenwechsel, welchen hierbei die Verbindung erleidet, gestattet leicht, diesen verschiedenen Umwandlungen zu folgen: das Palladammoniumjodür ist weiss und wird, wenn es die Hälfte Ammoniak verloren hat, roth, zulezt, sobald es in Palladiumjodür übergegangen ist, schwarz. Dieses Salz verhält sich in der Wärme wie die ammoniakalischen Chloride des Silbers, Zinks etc. Das wasserfreie Palladiumchlorür verhält sich auf dieselbe Weise; es absorbirt zuerst rasch, dann langsam trocknes Ammoniakgas und giebt damit Palladammoniumchlorör. Im Vacuum erhitzt, zersetzt es sich unter Entwicklung von Ammoniakgas, dessen Spannung bei 210° eine Atmosphäre beträgt. Hier bleibt ein Rückstand von Palladammoniumchlorür; letzteres zersetzt sich erst bei höherer Temperatur und giebt zuletzt als Produkt der vollkommenen Zersetzung Palladium, Chlorammonium, Chlorhydrat etc.

Der Vf. hat die Verbindungswärmen dieser ammoniakhaltigen Körper bestimmt. Mit verdünnter Salzsäure behandelt, geben sie die Hälfte ihres Ammoniaks ab unter Bildung von Salmiak, welcher gelöst bleibt und von Palladammoniumchlorür, resp. -jodür, welche fast unlöslich sind. Man fand bei 3 Versuchen für die Verbindungswärme von 1 Aeq. Ammoniakgas mit $PdCl,NH_3$: 15,24 cal, 15,50 cal und 15,96 cal; im Mittel 15,56 cal; für die Palladiumverbindung entsprechend: 12,50 cal, 12,90 cal und 13,15 cal; im Mittel 12,88 cal. Diese Methode genügt aber nicht für die Messung der Verbindungswärme des Ammoniakgases mit dem Palladiumjodür oder -chlorür, welche durch Chlorwasserstoff fast gar nicht angegriffen werden; allein die Verbindung des Ammoniakgases mit diesen Körpern ist rasch genug, um in einer in das Calorimeter getauchten Röhre direct gemessen werden zu können. In einigen Minuten kann man dadurch die Temperatur von 500 g Wasser um mehr als 1° steigern; die Gewichtszunahme der Röhre giebt die Menge des absorbirten Gases. Allerdings kann man nicht verhindern, dass eine geringe Menge der Verbindung mit $2NH_3$ entsteht; die auf diese Weise erhaltenen Zahlen sind also immer etwas zu niedrig, sie repräsentiren daher nur das Minimum der bei der Verbindung entwickelten Wärme. Vf. fand für 1 Aeq. Ammoniakgas mit 1 Aeq. Palladiumjodür 17 cal und für die entsprechende Chlorürverbindung 20 cal.

Da die Verbindungswärme des Ammoniaks mit verdünntem Chlorwasserstoff 21,25 cal

ist, so scheint es, dass diese Säure dem Palladammoniumjodür das Ammoniak entziehen müsste. Dies tritt in der That ein, wenn man die Salzsäure gelinde erhitzt, oder wenn man sie mit dem Jodür einige Wochen stehen lässt.

Wasserfreies Platinchlorür entwickelt noch mehr Wärme bei seiner Verbindung mit Ammoniak. Der Vf. erhielt für $PtCl, NH_3$ die Bildungswärme: 31,35 cal, und hieraus ergiebt sich ohne Weiteres, dass das Platinammoniumchlorür durch Salzsäure nicht zersetzt wird.

Diese Versuche zeigen, dass keine wesentliche Differenz zwischen den Verbindungen besteht, welche fähig sind, Metall-Ammoniumchlorüre zu geben, und denjenigen, welche man einfach mit dem Namen ammoniakalische Chloride bezeichnet. Die Verbindungswärme ist nur in dem ersten Falle grösser, als in dem letzteren, und diese Differenz vermehrt den Widerstand der Verbindung gegen die Einwirkung von Säuren.

Der Vf. giebt folgende Zusammenstellung:

$PdJNH_3 + NH_3$	entwickelt	12,88 cal,	Dissociationsspannung	760 mm bei	110°
$PdJ + NH_3$	„	17 „	„	„ „	235°
$PdCl,NH_3 + NH_3$	„	15,56 „	„	„ „	210°

Bei früheren Versuchen wurde gefunden:

$ZnCl,NH_3 + NH_3$	entwickelt	11,90 cal,	Dissociationsspannung	760 mm bei	89°
$MgCl,NH_3 + 2NH_3$	„	2 × 13,7 „	„	„ „	142°
$CaCl + NH_3$	„	14,03 „	„	„ „	180°

Es besteht also zwischen den Dissociationsspannungen und den Verbindungswärmen eine Relation, welche allerdings wegen der Complicirtheit der Vorgänge keine streng mathematische ist, aber doch erkennen lässt, dass die Dissociationsspannung bei derselben Temperatur um so geringer wird, je grösser die Verbindungswärme ist. (C. r. **91**. 768—71. [8.*] Nov.)

Julius Thomsen, *Die Verbrennungswärme des Benzols.* Das Gewicht des verbrannten Benzoldampfes wurde durch das Gewicht der entstandenen Kohlensäure bestimmt, welche bei den einzelnen Versuchen zwischen 1,5242 und 2,1790 g variirte. 5 Verbrennungsversuche gaben im Mittel für ein Molekül Benzol 805800 cal, hieraus berechnet sich die Bildungswärme bei constantem Druck für C_6H_6 = — 18960 cal. Da bei der Bildung des Benzoldampfes eine Contraction von 2 Molecularvolumen stattfindet, wird die Bildungswärme bei constantem Volumen um 1160 cal kleiner, oder — 20120 cal. (Ber. Ghem. Ges. **13**. 1806—1807. 25. Oct. [Sept.] Kopenhagen.)

4. Organische Chemie.

A. Emmerling, Ueber *Acetol und Traubenzucker.* (Naturfvers. zu Danzig.) Referent theilt zunächst einiges mit aus seinen in Gemeinschaft mit **Richard Wagner** unternommenen Versuchen zur Darstellung des *Acetols*, d. h. des *Acetonalkohols* CH_3 CO. CH_2 OH. Eine verdünnte wässrige Lösung lässt sich erhalten: 1. durch Behandeln von Monobromaceton, Silberoxyd und Wasser, 2. aus ersterem durch Einwirkung von Pottaschelösung bei gelinder Wärme. Der letztere Weg ist der einfachere, indem er das Acetol rein, frei von Nebenproducten liefert. Aber die Trennung vom Wasser ist trotz der vielfältigsten Versuche noch nicht gelungen, da Entwässerungsmittel das Acetol zerstören. Durch wiederholtes Ausfrierenlassen, Destilliren im Vacuum wurde als höchste Concentration eine 1 procentige Lösung erzielt. Das Acetol besitzt Eigenschaften, welche seine Auffindung und quantitative Bestimmung erleichtern. Es ertheilt dem Wasser süsslichen Nussgeschmack, ist mit Wasserdämpfen flüchtig, reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte, wie Referent experimentell vorführt. Beim Oxydiren mit Chromsäure gemischt, liefert es 1 Mol. Kohlensäure und 1 Mol. Essigsäure.

Referent hat nun die Bildung einer ähnlichen Verbindung bei einer *Spaltung des Traubenzuckers* beobachtet. Diese Entdeckung schien um so merkwürdiger, als Vermuthungen über Beziehungen der Ketonalkohole zu den Kohlehydraten von mehreren Autoren und auch vom Referenten früher schon ausgesprochen wurden. Die betreffende Reaction wurde daher von Loges und dem Referenten näher studirt, wobei man bisher zu folgendem Resultat gelangte: Wenn man Traubenzucker mit starker Kalilösung destillirt, so erhält man häufig ein Destillat, welches Fehling'sche Lösung sehr schwach reducirt. Eine stark reducirende Flüssigkeit wird gewonnen, wenn man in zuvor durch längeres Schmelzen bei 100° entwässerten und flüssig erhaltenen Traubenzucker in einer Retorte Kalistangen allmälig einträgt. Während des jedesmal eintretenden heftigen Aufschäumens destillirt eine farblose, caramelartig riechende Flüssigkeit über. Die Reaction ist nach mehrmaligem Eintragen von Kali bald beendigt. Aus dem gesammten Destillat wird durch functionirte Destillation ein bei ca. 90—95° siedender Antheil geschieden, mit dessen Untersuchung Loges und Referent noch beschäftigt sind. Dann destillirt man bei ca. 100° eine wässrige Flüssigkeit, welche Fehling'sche Lösung in der Kälte reducirt, (wurde vom Ref. demon-

strirt) einen eigenthümlichen, ebenfalls an Wallnüsse erinnernden Geschmack besitzt. Die Flüssigkeit zeigt demnach grosse Aehnlichkeit mit Acetol, erwies sich jedoch bei näherer Untersuchung als verschieden von demselben. Denn sie lieferte beim Oxydiren mit Chromsäuregemisch auf 1 Mol. Kohlensäure 2 Mol. Essigsäure, scheint demnach 5 At. Kohlenstoff im Mol. zu enthalten. Auch ist Geruch und Geschmack vom Acetol etwas verschieden, und wirkt dieses in der Kälte energischer auf Fehling'sche Lösung. Referent hält es jedoch für wahrscheinlich, dass auch die aus Traubenzucker dargestellte Verbindung zu der Klasse der Ketonalkohole zähle, und hofft dies durch weitere Untersuchungen bestätigen zu können. Nach Schluss des Vortrages werden von verschiedenen Seiten Vorschläge betreffs Reindarstellung des Acetols gemacht. Es wird die Entwässerung mittels Diffusion-Destillation mit Phosphorsäure, Anhydrid etc. vorgeschlagen. (Tagebl. d. Naturforschervers. Danzig. 100—101.)

J. Sakurai, Ueber *Metallverbindungen zweiwerthiger Kohlenwasserstoffe*. Durch Einwirkung von Methylenjodid auf metallisches Quecksilber und etwas Quecksilberjodür in einer geschlossenen Röhre erhielt Vf. nach 4—5 Tagen eine gelblichweisse Masse, welche allmählich roth wurde. Beim Oeffnen der Röhre entwich kein Gas. Es hatten sich hauptsächlich 2 Producte gebildet; das eine erschien nach der Reinigung als eine weisse, krystallinische, in Wasser, kaltem Alkohol, Aether, Chloroform, Aethyljodid und Benzin unlösliche Substanz; in heissem Alkohol ist sie etwas löslich und krystallisirt daraus beim Abkühlen in blendend weissen Nadeln. Das beste Lösungsmittel aber ist Methylenjodid. Die Krystalle schmelzen bei 108—109° zu einer hellgelben Flüssigkeit und haben die Zusammensetzung CH_2HgJ_2; die Constitutionsformel ist wahrscheinlich die eines Quecksilbermethylenjodids $J(CH_2)HgJ$. Das zweite Product ist ein gelblichweisser Körper, für den noch kein Lösungsmittel gefunden werden konnte; obgleich er deshalb nicht genügend zu reinigen war, wurde er doch analysirt und daraus, sowie aus seinem Verhalten liess sich schliessen, dass er wahrscheinlich die Zusammensetzung: $CH_2(HgJ)_2$ hat. (Journ. Chem. Soc. 37. 658—61. Sept. London.)

Zd. H. Skraup, Zur Stellungsfrage in der *Pyridin- und Chinolinreihe*. Der Vf. kommt in dieser Mittheilung zu dem Schlusse, den bekannteren Abkömmlingen der Pyridin- und Chinolinreihe folgende Stellung zuzuschreiben: I. Monosubstitutionsproducte: 1,2 Picolinsäure, α Picolin. 1,3 Nicotinsäure, β Picolin. 1,4 Pyridincarbonsäure, Cinchoninsäure, Lepidin (aus Cinchonin). — II. Disubstituirte Pyridine: 1,2,3 Chinolinsäure, 1,3,4 Cinchomeronsäure, 1,2,4 (?) Lutidinsäure, 1,3,5 oder 1,3,6 Isocinchomeronsäure. — III. Trisubstituirte Pyridine: 1,2,3,4 Tricarbonsäure (aus Chinabasen). (Wien. Anz. 1880. 206 [21.] Oct. Wien. Lieben's Lab.)

A. W. v. Reidemeister, *Ein Beitrag zur Kenntniss des Lävulins, Triticins und Sinistrins*. Obgleich die 3 untersuchten Substanzen gleichen Functionen in den Pflanzen zu dienen scheinen, ähnliches Aussehen haben und alle beim Invertiren Lävulose geben, gehören sie dennoch 2 verschiedenen Gruppen an und zeigen ungleiches Verhalten, sowohl gegen polarisirtes Licht, als auch gegen Hefe. Das Triticin ist das zersetzbarste dieser Körper und wird schon beim Kochen mit Wasser zum Theil in Fruchtzucker übergeführt, dagegen zersetzen sich das Lävulin und Sinistrin nicht einmal beim Erhitzen ihrer Lösungen in zugeschmolzenen Glasröhren bei 100° C. Voraussichtlich müsste sich das Triticin am schnellsten mit Hefe vergähren lassen, was aber nicht stattfindet, denn gerade das Lävulin vergährt viel schneller als Triticin und Sinistrin. Es gelang nicht, das Triticin und Sinistrin optisch inactiv darzustellen, selbst nach sorgfältiger Reinigung polarisirten sie nach links, wenngleich geringer, als es die bisherigen Untersuchungen ergaben. Diese Linksdrehung ist nicht durch Fruchtzucker, wie Vf. bewiesen zu haben glaubt, bedingt, sondern lediglich beiden Kohlehydraten eigenthümlich. Dass das Triticin der Saccharoisomer ist, bestätigt Vf., während Lävulin und Sinistrin in die Dextrin-Gruppe gehören. Der Lävulin- und Sinistrinzucker sind keine Gemenge aus Lävulose und Dextrose oder aus Lävulose und einer reducirenden, nicht aber polarisirenden Substanz, wodurch aber die Drehung verringert wird, kann Vf. noch nicht entscheiden. Jedenfalls wird die Lävulose durch den Einfluss von Säure modificirt, es kann aber auch sein, dass der Lävulinzucker und auch der Sinistrinzucker geringere Moleculardrehung wie reine Lävulose haben. Bezüglich des Verhaltens der Körper gegen Kalium und Barium führt Vf. an, dass sich bei der Leichtzersetzlichkeit der Verbindungen eine Formel nicht aufstellen lasse.

Dieses wären die wesentlichen Momente der umfangreichen Arbeit, auf die wir im Specielleren verweisen müssen. (Inauguraldiss. Dorpat; Pharm. Z. für Russl. 19. 658—59.)

M. Schmoeger, *Eine bis jetzt noch nicht beobachtete Eigenschaft des Milchzuckers*. Lufttrockner, resp. über Schwefelsäure getrockneter krystallisirter Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, ändert, wie dies auch von allen Autoren angegeben wird, während mehrere Stunden langem Trocknen bei 100° sein Gewicht nicht. Dampft man jedoch eine Milchzuckerlösung bei 100° bis zur vollständigen Trockne ein, so bleibt in der That, wie sich Vf. durch besonders angestellte Versuche überzeugt hat, wässerfreier Milchzucker zurück. (Dies Verhalten ist auch von Interesse für die Trockensubstanzbestimmung bei der Ana-

lyse der Milch.) Der Vf. beschreibt das zur Herstellung des so entwässerten Milchzuckers innegehaltene Verfahren. (Ber. Chem. Ges. 13. 1915—21. 8. Nov. [23. Oct.] Proskau.)

Ed. Matejcek, *Untersuchung von Zuckercouleurs.*

	I. Trauben-zucker-C.	II. Trauben-zucker-C.	III. Raffinade-C.	IV. Trauben-zucker-C.
Spec. Gew.	1,3481	1,3666	1,3593	1,3741
Saccharom. Grade . . .	69,6	72,46	71,3	73,6
Beaume'sche Grade nach GERLACH	37,9	39,3	38,8	39,9
Wasser	30,40	27,54	28,70	26,40
Sulfate	1,710	5,55	3,082	5,03
Sulfate minus 10 p. c. (i. e. Asche)	1,54	4,96	2,774	4,527
Polarisation (als Rohrzucker) .	11,287	7,81	50,79	11,721
Glykose	28,34	29,05	—	37,558
Asche als Na_2CO_3 . . .	1,27	4,14	2,30	3,75
Millim. des Stammer'schen Colorim.	6,0	12,5	40,0	8,0
Farbe	166,6	80	25	125

(Listy chem. 5. 1—3. October 1880.)

M. Schmoeger, Das *specifische Drehungsvermögen des Milchzuckers.* Es ergiebt sich aus des Vfs. Versuchen, dass das Drehungsvermögen des Milchzuckers bis zu einer Concentration von 36 Gewichtstheilen in 100 Thln. Lösung aufwärts ein constantes ist oder doch wenigstens die Differenzen innerhalb der Beobachtungsfehler liegen. Als Mittel aus allen Polarisationen wurde für Milchzucker $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ bei 20° B $[\alpha]_D = 52,53°$ gefunden. Vf. vergleicht hiermit ältere Angaben von anderen Autoren und berichtet schliesslich über Versuche zur Bestimmung der Abhängigkeit der circularen Drehung des Milchzuckers von der Temperatur. (Ber. Chem. Ges. 13. 1922—31. 8. Nov. [23. Oct.] Proskau.)

F. Musculus und **Arthur Meyer**, Ueber *Erythrodextrin.* Aus den Versuchen, auf deren Einzelheiten wir verweisen, ergiebt sich, dass die Erythrodextrine Gemische von löslicher Stärke und reinen Dextrinen sind, welche letztere sich durch Jod mehr oder weniger gelbbraun färben. Die Ausdrücke Erythrodextrin und Achroodextrin haben deshalb wohl ihre Berechtigung verloren. (Z. phys. Chem. 4. 451—54. 8. Nov. [18. Oct.])

Boussingault, Ueber die *zuckerartigen Substanzen in den Früchten des Kaffeebaumes.* Die reife Frucht hat die Grösse einer Vogelkirsche und ist roth und ihr Mark gelblich. Sie besitzt einen schwach süsslichen zuckerartigen Geschmack; jede Frucht enthält 2 ellipsoidische fast kuglige Kerne, die auf der einen Seite abgeplattet sind. Die Dicke der fleischigen Hülle zwischen der Epidermis und dem Kerne beträgt etwa 2—3 mm. In den Pflanzungen von Venezuela, welche der Vf. besucht hat, trennt man die Kerne von dem Fleische, indem man das letztere zerstört. Zu diesem Zwecke werden die Früchte auf einer schwach geneigten Fläche ausgebreitet. Die Gährung tritt fast unmittelbar ein und verbreitet einen Alkoholgeruch. Der gegohrene Saft läuft aus und trocknet ein. Nach einigen Tagen werden die Früchte in vollständig trocknem Zustande 2 Mal gemahlen; ein Mal um die Kerne zu erhalten und das andere Mal um letztere zu enthülsen. Ein Hectoliter reifer Früchte giebt etwa 35—40 kg Kaffeebohnen.

Zur Untersuchung benutzte der Vf. Früchte, welche unmittelbar nach der Ernte in Alkohol gesetzt waren; diese entstammen aus einer brasilianischen Plantage. Eine der Flaschen enthielt 6,400 kg Alkohol und 9,030 kg Früchte.

Der Alkohol (A) besass eine bernsteingelbe Farbe und einen schwach süsslichen Geschmack mit bitterem Nachgeschmack; er reagirte sauer und wurde durch Destillation im Vacuum auf das Volumen von 1 l eingedampft. In diesem Destillationsrückstande bestimmte man die zuckerartige Substanz, nachdem man ihn mit Bleiessig behandelt hatte. Die von dem Bleiniederschlage getrennte Flüssigkeit wurde zu Syrupsdicke eingedampft, worauf der Rückstand nach 24 Stunden zu einer Krystallmasse erstarrte. Die durch Auspressen und Umkrystallisiren aus dem Alkohol gereinigten Krystalle bestanden aus einem Haufwerk farbloser Nadeln von schwach süsslichem Geschmacke. Sie besassen kein Rotationsvermögen und schmolzen bei 166°. Dieses sind die Eigenschaften des Mannits, welcher in den Früchten neben Invertzucker aus Saccharose bestand, deren Mengen bestimmt wurden.

Die Früchte (B) wurden durch Austrocknen auf das Gewicht von 3,800 kg reducirt. Man bestimmte darin die Zuckerarten und den Mannit.

	A	B	Summa
Mannit	72,0 g	20,0 g	92,0 g
Invertzucker	233,3 „	131,1 „	364,4 „
Rohrzucker	65,9 „	32,7 „	98,6 „

Rechnet man zu dem Gewichte der getrockneten Früchte (3,800 kg) die durch den Alkohol extrahirten Substanzen (371,2 g), so erhält man als das wahre Trockengewicht der Früchte 4171,2 g. Hiernach enthalten 100 g der letzteren 2,21 Mannit, 8,73 Invertzucker, 2,37 Rohrzucker und 86,69 unbestimmte Substanzen. Letztere bestehen aus dem extrahirten Fleische und den Bohnen. In der alkoholischen Lösung wurde ausserdem Aepfelsäure u. Caffeïn nachgewiesen. (C. r. **91**. 639—42. [18.*] Oct.)

Fausto Sestini, Ueber die *Ulminsubstanzen*, welche durch *Behandlung von Zucker mit Säuren* entstehen. (Gazz. Chim. Ital. **10**. 141—46. Pisa.)

Fausto Sestini, Ueber das *Sacchulmin*. In dem Producte der Einwirkung von Schwefelsäure auf Zucker wurde ausser dem Sacchulmin und der Sacchulminsäure auch noch die in heisser Natronlauge lösliche sacchulmige Säure gefunden. Das Sacchulmin hat, bei 105° getrocknet, die Formel $C_{44}H_{38}O_{15}$. (Gazz. Chim. Ital. **10**. 355—61. Pisa.)

F. Sestini, Ueber *Sacchulminsäure*. (Gazz. Chim. Ital. 240—45. Juli. Pisa.)

Edmund O. v. Lippmann, Ueber die *Inversion des Rohrzuckers und einige Eigenschaften des Invertzuckers*. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1822—26; C.-Bl. 1880. 667.)

Arthur Michael, Ueber eine *neue Bildung von Aethylsenföl*. Wenn man Aethyljodid mit Rhodanquecksilber auf 145° erhitzt, so entsteht neben Aethylsulfocyanat eine kleine Menge Aethylsenföl. Das Hauptproduct aber ist eine rothe Masse, welche vielleicht als Doppelverbindung von Quecksilberjodid und Senföl gedeutet werden kann. (Journ. Amer. Chem. **1**. 146.)

A. Leeds, Ueber die *Einwirkung von Untersalpetersäureanhydrid auf organische Verbindungen*. Benzol giebt mit Untersalpetersäure in der Kälte Nitrobenzol, Oxalsäure und Pikrinsäure; bei Siedehitze ausserdem gelbe Nadeln von der Formel des Chinons und einen in Alkohol unlöslichen, nicht näher untersuchten Körper. Naphtalin giebt in der Wärme Nitronaphtalin, α- u. β-Dinitronaphtalin, Tetraoxynaphtalin, $C_{10}H_8O_4$, und Naphtodichinon, $C_{10}H_4O_4$. Cymol giebt Paratoluylsäure und einen stickstoffhaltigen Körper, wahrscheinlich α-Nitrocymol. (Journ. Amer. Chem. Soc. **2**. 277.)

F. Beilstein und **A. Kurbatow**, Ueber die *Natur des kaukasischen Petroleums*. Die Kohlenwasserstoffe des kaukasischen Petroleums gehören nicht der Aethylenreihe an, sondern sind identisch mit den Additionsproducten von Wasserstoffen der aromatischen Reihe C_nH_{2n-6}: Hexahydrobenzol, C_6H_{12}, Hexahydrotoluol, C_7H_{14}, Hexahydroisoxylol, C_8H_{16}. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1818—21. 25. [8.] Oct.)

8. Technische Chemie.

V. Blanchard, Ueber das *Chlorkalk-Goldbad*. Das beste Verfahren zur Erzeugung reicher warmbrauner Töne in Eiweissabdrücken ist nach des Vfs. Erfahrungen das folgende. Man nehme 250 g Chlorkalk und schüttle dies in einer Flasche mit etwa 600 ccm Wasser. Man lasse absetzen und filtrire; die ganz klare Lösung bewahrt man in einer gut verkorkten Flasche auf, sie hält sich sehr lange. Zum Vergolden von 15 Bogen Papier braucht man 1 g Chlorgold. Man löse 1 g Chlorgold in 450 ccm Wasser auf und nehme von dieser Lösung 30 ccm für jeden Bogen, der getont werden soll (also für 2 Bogen 60 ccm, für 3 Bogen 90 ccm u. s. w.); die Goldlösung giesst man in ein Becherglas, und wirft ein nussgrosses Stück Kreide hinein, man rührt mit einem Glasstabe gut um und giesst siebenmal soviel kochendes Wasser hinzu (d. h. auf 30 ccm Goldlösung 210 ccm Wasser u. s. w.). Nach Verlauf einer Stunde giesst man die über dem Bodensatze stehende klare Flüssigkeit in die Schale, und giesst auf je 30 ccm Chlorgoldlösung, resp. auf 240 ccm des ganzen Bades einen Tropfen Chlorkalklösung zu, nicht mehr. Man kann fast nicht zu wenig zusetzen; nimmt man zu viel davon, so bleichen die Bilder beim Tonen stark aus. Die Kreide soll die im Chlorgolde enthaltene Säure abstumpfen; man wird finden, dass die anfänglich gelbe Goldlösung nach dem Zugiessen des kochenden Wassers farblos wird. Wenn man das Bad gleich nach dem Kaltwerden verwendet, ist kein Zusatz von Chlorkalklösung erforderlich, im Allgemeinen aber ist es besser, diese gleich nach dem Zugiessen des heissen Wassers einzutropfen, aber nicht mehr davon als 1 Tropfen auf 240 ccm Goldbad.

Die copirten Bilder werden einige Male gewaschen, dann in das Goldbad gelegt und öfters umgewendet, unter Vermeidung von Luftblasen. Man warte nicht so lange, bis der rothe Ton sich in Purpur verwandelt hat, sondern bringe die Abdrücke in ein Wasserbad.

sobald deren Farbe warmbraun geworden. Wenn man deshalb nicht sicher ist, tauche man ein noch ungetontes Bild für eine Secunde in Wasser; der Unterschied wird sich sofort bemerklich machen.

Nach dem Tonen aller Abdrücke wechselt man das Wasserbad einige Male, oder besser noch, wirft man eine Messerspitze voll Kochsalz hinein, da sonst die Bilder sich im Wasser noch weiter färben. Beim Uebertragen der Bilder aus dem Wasser in's Fixirbad nehme man zum Herausnehmen die eine Hand, zum Eintauchen in's Fixirbad die andere Hand; es entstehen sonst leicht gelbe Flecken. Das Fixirbad braucht nicht so stark zu sein. 100 g Natron auf 700 ccm Wasser ist stark genug. Mitteldickes Papier braucht 7 bis 10 Minuten zum Fixiren. Man nehme das Fixirbad reichlich und fixire nicht zu viele Bilder darin. Rivespapier nimmt viel rascher einen saftigen Ton an, als sächsisches Papier.

Langes Waschen liebt man nicht. Wenn man die Bilder beim Wechseln des Wassers jedes Mal gut abtropfen lässt und das eine Stunde lang wiederholt, so geht das Natron besser heraus, als wenn man sie die Nacht durch in fliessendem Wasser liegen lässt. (Phot. Arch. **21.** 199—200. Mitte Oct.)

Van Monckhoven, Ueber die *Bereitung der Bromsilbergelatine.* 1. Einfluss der Concentration der Flüssigkeiten während des Mischens und ihrer Temperatur. 2. Einfluss des Alkohols. 3. Einfluss der relativen Verhältnisse von Bromsalz und Silbernitrat. 4. Einfluss der Menge der Gelatine. 5. Einfluss der Qualität der Gelatine. 6. Einfluss der Verhältnisse zwischen Gelatine und Bromsilber. 7. Einfluss der Emulsificationsdauer. 8. Einfluss langer Waschungen. (Phot. Arch. **21.** 193—199. Mitte Oct.)

J. M. Eder, Ueber die *Darstellung von directen transparenten Positiven in der Camera durch Wegätzen des entwickelten Bildes mit Salpetersäure.* Versuche hierüber sind schon vor 20 Jahren angestellt worden und wurden öfter wiederholt. Im Jahre 1868 beschrieb Russell ein Verfahren, wie man auf diesem Wege Negative in Transparentpositive umwandeln könne. Er sagt, man müsse zu diesem Ende ein Bild auf Bromsilber mittels des alkalischen Entwicklers bis zur grössten Intensität entwickeln, welche man erreichen kann. In den höchsten Lichtern muss nämlich das Bromsilber durch die ganze Dicke der Schicht hindurch reducirt sein. Dann wäscht man und giesst ziemlich concentrirte Salpetersäure darüber. Wenn man die Platte nun gegen das Licht hält, so ist das Positiv in der Durchsicht gut erkennbar; es besteht aus verschieden dicken Lagen von Bromsilber, den Porcellan-Diaphanieen vergleichbar. Um es zu schwärzen, wird es abgespült, dem Tageslichte exponirt und dann durch neuerliches Aufgiessen von Entwickler gedunkelt. Diesen Mittheilungen Russel's reihten sich andere von Dawson, Wortley u. A. an. In der That sind solche Diapositive leicht zu machen und von prächtiger Schärfe und Feinheit. Durch die Einführung des Bromsilber-Collodiums wird die Präparation der Platten wesentlich erleichtert. Durch Benutzung des Eisenoxalat-Entwicklers zum Dunkeln der weissen Diapositive in Bromsilber wird der Farbenton sehr angenehm blauschwarz, viel besser als mit Pyrogallus. Uebrigens kann auch Schwefelammonium hierzu dienen. Derartige Diapositive hat Vf. schon vor einem halben Jahre in seinen Vorlesungen gezeigt. Dass statt der Salpetersäure auch eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd zum Wegätzen des Silberbildes dienen könne, hat Carey Lea gezeigt. Bei Collodiumplatten zeigt diese Lösung wohl keine Vortheile vor Salpetersäure, wohl aber bei Gelatineplatten. Die letzteren lassen sich nämlich mit Salpetersäure nicht behandeln, ohne dass die Gelatineschicht zerstört würde. Mässig verdünnte Quecksilbernitrat-Lösungen aber wirken auf die Gelatineschicht nicht stark ein, trotzdem sie das metallische Silber auflösen. Tóth und Vf. fanden, dass auf diesem Wege die Möglichkeit geboten scheint, in ähnlicher Weise directe Diapositive in der Camera auf Gelatineplatten zu erhalten, wie auf Collodiumemulsion mittels Salpetersäure. Man behandelt nämlich das entwickelte und gewaschene Negativ mit einer Lösung von Quecksilbernitrat, wodurch sofort die Silberparthieen aufgelöst werden, wäscht wieder, legt die Platte durch einige Zeit an's Licht und behandelt sie mit Eisenoxalat; schliesslich kann man fixiren. Man hat dann ein Diapositiv auf blauschwarzem Grunde. Die Schwierigkeit besteht bei Gelatineplatten hauptsächlich darin, die richtige Concentration des Quecksilbernitrates zu treffen, da zu starke Lösungen die Gelatine hornartig machen und das Zusammenschrumpfen derselben verursachen, während zu verdünnte Lösungen ein zu geringes Lösungsvermögen für metallisches Silber besitzen. (Phot. Mitth. **17.** 178—80.)

K. Rivnák, *Fehler der Saturation* mit festem Kalk. (Listy chem. **5.** 10—11. October 1880.)

Zur Kenntniss der Eisenoxalate und einiger ihrer Doppelsalze,

von

Dr. J. M. Eder und E. Valenta.

Das Ferridoxalat, das Ferrooxalat und deren Doppelverbindungen mit den Alkalioxalaten wurden mehrfach untersucht. Die von verschiedenen Chemikern den Salzen beigelegten Formeln differiren aber untereinander, und über manche Verhältnisse, welche für die gegenwärtige Verwendung der beiden Salzreihen in der analytischen und technischen Chemie von Belang sind, finden sich in der Literatur keine genügenden Anhaltspunkte vor. Wir nahmen deshalb eine neuerliche Untersuchung der erwähnten Verbindungen in Angriff.

Bei der Analyse der Oxalate wurde das Wasser direct durch Verbrennungsanalyse bestimmt. Die Oxalsäure wurde bei jedem Salze durch Titrirung mit Kaliumhypermanganat, sowie gewichtsanalytisch (nach Abscheidung des Eisens mit Schwefelammonium) als Calciumoxalat bestimmt; mitunter wurde zur Controle die Oxalsäure aus der beim Verbrennen entstehenden Kohlensäure berechnet. Das Eisen wurde titrirt, nachdem zuvor die Oxalsäure durch Hypermanganat oxydirt und das Eisenoxyd durch Zink zu Oxydul reducirt worden war; ferner wurde das Eisen nach dem Fällen mit Schwefelammonium auch noch als Eisenoxyd gewichtsanalytisch bestimmt. Bei der Fällung von Ferridoxalaten mit Ammoniak ist das gefällte Eisenoxyd mitunter oxalsäurehaltig, und es kommt sogar vor, dass Spuren von Eisen sich der Fällung entziehen. Deshalb zogen wir die Ausscheidung mit Schwefelammonium vor.

I. *Ferridoxalat.* Digerirt man eine Lösung von Oxalsäure bei gewöhnlicher Temperatur und bei Lichtausschluss durch mehrere Tage mit überschüssigem frisch gefällten Ferrihydroxyd, so bildet sich eine grünlichgelbe Lösung, welche beim Verdunsten einen braunen Syrup hinterlässt, welcher nicht zum Krystallisiren zu bringent.

Die Lösung enthielt auf je 1 p. c. metallisches Eisen je 2,25 bis 2,36 p. c. C_2O_4. Aus dieser Relation geht hervor, dass im gelösten Oxalate die Verbindung $Fe_2(C_2O_4)_3$ vorkommt. Wir haben also das normale Ferridoxalat vor uns.

Die Lösung des erwähnten Salzes ist mit Alkohol vermischbar, und erst ein grosses Uebermaass von starkem Alkohol bewirkt die Ausscheidung von öligen Tropfen.

Das normale Ferridoxalat ist im Wasser leicht löslich. Es ist also kein „gelbes, in Wasser fast unlösliches Pulver“, als welches es Buchholz und Bergmann (Gmelin, Handb. der Chemie **4.** 850) beschrieben haben; letztere hatten offenbar ein basisches Oxalat vor sich.

Auch bei vollständigem Lichtausschlusse ist die Lösung des Ferridoxalates nicht sehr beständig. Es genügt ein zwei- bis vierstündiges Erhitzen auf 100° C., um eine theilweise Reduction des Eisenoxydes zu Oxydul zu bewirken. Wir müssen somit der Angabe Döbereiner's (Schweigg. Journ. 1831. **62.** 92; Landgrebe, Ueber das Licht, 1834. 107), „dass eine Auflösung von oxalsaurem Eisenoxyd mehrere Stunden lang einer Wärme von 100° C. ausgesetzt werden kann, ohne dass sie eine Veränderung erleidet,“ widersprechen. Dagegen hält sich die Lösung beim monatelangen Aufbewahren bei 15—30° C. gänzlich unverändert.

Beim Vermischen einer Lösung von normalem Ferridoxalat mit ungefähr ebenso viel Oxalsäure, als sie schon enthält, geht die Farbe in eine hellgrüne über. Wahrscheinlich ist dieser Farbenwechsel durch das Entstehen eines sauren Ferridoxalates, welches ebenfalls nicht krystallisirbar ist, bedingt.

II. *Basische Ferridoxalate.* Beim Vermischen von Eisenchlorid oder anderen Eisenoxydsalzen mit nicht überschüssigem Ammoniumoxalat bildet sich beim längeren Stehen ein rothbrauner Niederschlag. Rascher erfolgt er nach Zusatz von Weingeist. Dampft man das Gemisch im Wasserbade ein, so erfolgt die Bildung des Niederschlages reichlicher. Wird der syrupartige Rückstand mit ein wenig Wasser gelöst, so kann man ihn zum grossen Theile vom Niederschlage trennen. Durch wiederholtes Waschen mit starkem Weingeiste wird der Niederschlag gereinigt.

War das Salz aus Eisenchlorid dargestellt, so ist es sehr schwierig, das Eisenchlorid gänzlich daraus zu entfernen; man muss in diesem Falle andauernd mit Alkohol waschen. Ist der Wasch-Alkohol nicht stark genug, so geht die rothbraune Farbe des basischen Oxalates allmälig in ockergelb über, indem es Oxalsäure abgiebt.

Das rothbraune basische Ferridoxalat ist ein schweres rothbraunes Pulver, welches einen schönen feuerigen Farbenton besitzt.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Berechnet	Gefunden	
		a	b
Fe . . .	33,83	33,42	34,61
C_2O_4 . . .	38,67	38,50	38,07
H_2O . . .	19,47	19,63	19,85

Diese Zahlen beziehen sich auf das bei 100°C. getrocknete Salz. Es kommt der Formel $Fe_2(C_2O_4)_3.Fe_2(OH)_6.4H_2O$ ziemlich nahe. Je nach dem mehr oder weniger lang fortgesetzten Auswaschen ändert sich übrigens die Zusammensetzung des Productes. So z. B. wurden in einem Falle 37,58 p. c. Fe gefunden. Es war in diesem Falle das Salz augenscheinlich schon allmälig in ein überbasisches Salz übergegangen, worauf auch schon die eintretende Farbenänderung schliessen lässt.

Ueberzieht man das rothbraune basische Ferridoxalat mit Wasser, so giebt es an dasselbe Oxalsäure ab und wird gelbbraun unter theilweiser Bildung eines überbasischen Oxalates.

Als letzteres Product beim Kochen von basischem Ferridoxalate mit Wasser bleibt ein gelbbraunes, in Wasser unlösliches Salz von einer Zusammensetzung, welche durch die Formel $Fe_2(C_2O_4)_3.9Fe_2(OH)_6$ ausgedrückt wird. Es wurde nämlich gefunden

	Berechnet	Gefunden
F . . .	48,65	48,35
C_2O_4 . . .	11,47	11,11
H_2O . . .	21,11	21,58

Ausser den von uns gefundenen basischen Ferridoxalaten mag es noch eine Anzahl von Zwischengliedern geben, ähnlich wie dies bei Ferridoxychloriden der Fall ist, wobei es jedoch schwer zu entscheiden ist, ob man chemische Individuen oder Gemenge vor sich hat.

III. a. *Normales smaragdgrünes Kalium-Ferridoxalat mit* 3 *Mol. Kaliumoxalat*, $Fe_2(C_2O_4)_6.K_6 + 6H_2O$. — Dieses Salz bildet sich beim Vermischen einer Eisenchloridlösung mit so viel Kaliumoxalat-Lösung, dass die gelbe Farbe in eine grüne übergeht. In reinerer Form entsteht es beim Vermischen von Ferridoxalat mit Kaliumoxalat. Mischt man eine kalt gesättigte Eisenvitriollösung mit so viel Kaliumoxalat-Lösung, dass eine klare

blutrothe Lösung entsteht und lässt diese Lösung unter geringem Luftzutritte stehen, so scheiden sich schöne Krystalle des Salzes aus; die Anwesenheit von ein wenig freier Oxalsäure verhindert das Entstehen eines basischen Salzes.

Das Kalium-Ferridoxalat krystallisirt sehr leicht und kann deshalb leicht gereinigt werden. Es bildet prachtvolle smaragdgrüne Krystalle von verschiedenartigem Habitus, bald säulen- oder nadelförmig, bald tafelförmig, welche bei einiger Vorsicht zu einer ansehnlichen Grösse gezogen werden können *.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Berechnet	Gefunden a	Gefunden b	Gefunden c
2Fe . . .	11,39	11,48	11,40	—
$6(C_2O_4)$ . . .	53,74	53,58	53,42	—
6K . . .	23,88	23,76	23,90	—
$6H_2O$ . . .	10,99	10,88	11,23	10,93

Die aus dieser Zusammensetzung abgeleitete Formel $Fe_2(C_2O_4)_6 . K_6 + 6H_2O$ stimmt völlig mit der älteren von Bussy (Journ. f. prakt. Chem. 1839. **16.** 395), Graham (Gmelin, Handbuch der Chemie **4.** 857) und Rammelsberg ** überein.

Die Krystalle verwittern an der Luft auch bei Lichtausschluss und verlieren ihre Durchsichtigkeit. Bei 100° C. verlieren die Krystalle das ganze Wasser, ohne sich sonst irgendwie zu zersetzen oder Eisenoxydul zu bilden. Bei ungefähr 230° beginnt sich das Salz zu zersetzen, indem Kohlensäure entweicht.

Die Dichte des Salzes bei 17,5° C. ist 1,4418. Die Dichtebestimmung wurde mittels Olivenöl vorgenommen.

In Wasser ist es ziemlich schwer löslich. 1 Theil des Salzes braucht bei

0° C. . . .	21,37	Theile Wasser zu seiner Lösung.
8 . . .	20,91	
17 . . .	14,97	
50 . . .	2,76	
65 . . .	1,24	
100 . . .	0,85	

Aus seiner wässerigen Lösung wird es durch Alkohol gefällt.

Die wässerige Lösung ist (bei Lichtausschluss) in der Hitze sehr beständig; selbst 3 Tage langes Sieden veranlasst nicht einmal das spurenweise Entstehen von Ferrooxalat.

Durch Ferrocyankalium wird das Kalium-Ferridoxalat blau gefällt, jedoch löst sich der Niederschlag sofort wieder mit blauer Farbe auf. Beim Kochen tritt Zersetzung ein, indem sich ein schmutzig gelbgrüner Niederschlag bildet und Cyanwasserstoff entweicht.

---

* Ueber eine Reihe von Oxalaten hat Hr. Baron H. Foullon eine grössere krystallographisch-optische Untersuchung in Arbeit; darunter sind auch die Doppelsalze des Ferridoxalates berücksichtigt. Er erhielt Krystalle bis ungefähr 2 cm und darüber.

** Krystallographische Chemie 1855. 174; auch Supplementband zu Gmelin's Handbuch 319. — Murmann und Rotter haben in ihren krystallographisch-optischen Untersuchungen (Sitzungsb. d. Acad. d. Wissensch. Wien, 1859. **24.** 174) dem Kalium- und Natrium-Ferridoxalate Formeln zugeschrieben, welche sie wahrscheinlich der erwähnten Abhandlung Rammelsberg's entlehnt haben.

b. *Olivenbraunes Kalium-Ferridoxalat mit 1 Mol. Kaliumoxalat*, $Fe_2(C_2O_4)_4.K_2 + 5H_2O$. Versetzt man eine Lösung des normalen smaragdgrünen Kalium-Ferridoxalates mit Ferridoxalat, oder sättigt man übersaures Kaliumoxalat mit Ferrihydroxyd, oder mischt man eine Kaliumoxalat-Lösung mit einer entsprechenden Menge von Eisenchlorid, so entsteht eine bräunliche Lösung, welche beim raschen Eindampfen eine gummiartige Masse, mit Krystallen von dem vorhin beschriebenen normalen Kalium-Ferridoxalat durchsetzt, bildet. Beim vorsichtigen Verdunsten scheidet sich aber ein neues Salz in olivenbraunen grossen Krystallen von rhomboëdrischem Habitus (?) aus. Das Salz ist leicht löslich und krystallisirt schwierig. Es ist gar nicht krystallisirt zu erhalten, wenn ein Uebermaass von Ferridoxalat zugesetzt wurde. Beim Eindampfen spaltet es sich in normales Kalium-Ferridoxalat u. Ferridoxalat. Die Krystallisationsfähigkeit scheint an gewisse Temperaturgrenzen grenzen gebunden zu sein.

Das lufttrockene Salz besitzt folgende Zusammensetzung:

	Berechnet	Gefunden
2Fe . . .	17,71	17,75
$4(C_2O_4)$ . . .	55,68	55,52
2K . . .	12,37	—
$5H_2O$ . . .	14,24	14,40

Diese Zusammensetzung stimmt sehr scharf mit der Formel

$$Fe_2(C_2O_4)_4.K_2 + 5H_2O.$$

)as Salz unterscheidet sich dadurch von dem sub III. a. beschriebenen nor-naalen Salze, dass es 2 Mol. Kaliumoxalat weniger enthält. Dieses Salz re-räsentirt eine Gruppe von Ferridoxalat-Doppelsalzen, welche bis jetzt noch icht mit Sicherheit bekannt war. Vermuthlich aber ist das Salz b. mit jenem)oppelsalze identisch, von welchem MITSCHERLICH seinerzeit* erwähnte, „der auerstoff des Eisenoxydes beträgt das Dreifache von dem des Kalis", wel-hes er aber nicht näher beschrieb.

Das smaragdgrüne Kalium-Ferridoxalat steht mit dem olivenbraunen in erselben Beziehung, wie das blaue Kalium-Chromidoxalat zum rothen. In em olivenbraunen Kalium-Ferridoxalate haben wir das dem rothen Kalium-hromidoxalate analoge Salz gefunden.

Das olivenbraune Salz giebt an der warmen Luft leicht Wasser ab. Es t in Wasser leichter löslich, als das smaragdgrüne Salz. 1 Thl. löst sich ei 21° C. in 1,09 Thln. Wasser. Die wässerige Lösung wird von Alkohol efällt.

IV. a. *Normales smaragdgrün. Natrium-Ferridoxalat*, $Fe_2(C_2O_4)_3$. $a_6 + 11H_2O$. — Wird ähnlich wie das entsprechende Kaliumsalz darge-ellt. Die Darstellung durch Lösen von Ferrihydroxyd in saurem Natrium-xalat ist vorzuziehen, weil das beim Mischen von Eisenchlorid und Natrium-xalat sich bildende Chlornatrium vermöge der leichten Löslichkeit des oppelsalzes nicht leicht von letzterem zu trennen ist.

Das Salz krystallisirt in grossen, prachtvoll smaragdgrünen Krystallen, elche luftbeständig sind.

* POGGEND. Ann. 43. 126. — CROFT versuchte ein ähnliches Salz darzustellen, indem eine Lösung von Ferrihydroxyd in übersaurem Kaliumoxalate herstellte, aber erhielt im Abdampfen nicht das gewünschte Salz, sondern ein braunes Gummi (Philos. Magaz. 200), was nach dem oben Erwähnten leicht zu erklären ist.

	Berechnet	Gefunden				
		a	b	c	d	e
2 Fe	11,48	11,50	11,49	11,51	—	—
$6(C_2O_4)$ . . .	54,09	53,80	54,04	54,02	54,29	—
6 Na	14,15	—	—	—	—	—
$11 H_2O$ . . .	20,28	20,95	20,22	19,83	20,14	20,18

Aus diesen Analysen lässt sich durchaus keine andere Formel ableiten als die obige mit 11 Mol. Wasser. Es ist dies um so bemerkenswerther, als BUSSY 12,20 p. c. Wasser fand und daraus auf 6 Mol. Wasser schloss, GRAHAM 18,27 p. c. fand und deshalb 10 Mol. Krystallwasser annahm, und RAMMELSBERG endlich (die von ihm gefundenen Procente Wasser sind in der uns vorliegenden, oben ausgewiesenen Quelle nicht angegeben) eine Formel mit 9 Mol. Wasser aufstellt.

Unsere Analysen beziehen sich auf Salze, die zu verschiedenen Zeiträumen dargestellt waren und, eines derselben hatte Hr. Baron FOULLON unabhängig von uns dargestellt. Der von uns gefundene Wassergehalt dürfte deshalb der gewöhnliche sein.

Das Natrium-Ferridoxalat verliert bei 100°C. 14,86 p. c. Wasser, das sind 8 Mol., ohne eine anderweitige Zersetzung zu erleiden. Bei ungefähr 200°C. entweicht der Rest des Wassers, zugleich aber zersetzt sich das Salz unter Entwickelung von Kohlensäure, indem es sich bräunt und Eisenoxyd abscheidet.

Die Dichte der Krystalle bei 17,5°C. ist 1,9731.

In Wasser ist es leicht löslich. 1 Theil des Salzes braucht bei

0° C. . . .	3,08	Theile Wasse rzu seiner Lösung.
17 . . .	1,69	
50 . . .	1,18	
75 . . .	0,61	
100 . . .	0,55	

Die wässerige Lösung des Salzes verhält sich gegen Wärme und Reagentien ganz wie das entsprechende Kaliumsalz.

b. Ein *olivenbraunes*, an Ferridoxalat reicheres Natriumdoppelsalz, welches dem sub III. b. beschriebenen olivenbraunen Kalium-Ferridoxalate analog zu sein scheint, lässt sich auf eine ähnliche Weise wie dieses darstellen. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und schwierig zur Krystallisation zu bringen, wobei sich leicht das grüne Salz beimengt. Wir konnten es vorläufig in keiner zur Analyse geeigneten Form erhalten. (Schluss folgt.)

Inhalt: Beilstein, F., und A. Kurbatow, Kaukasisches Petroleum 810. — Berthelot, Bildungswärme der Haloidäther 801; Bildungswärme des Schwefelkohlenstoffes 801; Bildungswärme des Dimethyls, seine Beziehungen zu der Methyl- und Aethylreihe 803. — Blanchard, V., Chlorkalk-Goldbad 810. — Boussingault, Zuckerartige Substanzen in den Früchten des Kaffeebaumes 809. — Eder, J. M., Darstellung von directen transparenten Positiven in der Camera 811. — Eder, J. M., und E. Valenta, Eisenoxalate und einige ihrer Doppelsalze 811. — Emmerling, A., Acetol und Traubenzucker 807. — Isambert, Verbindungen des Ammoniakgases mit Palladiumchlorür und -jodür 806. — Leeds, A., Die bei der Zersetzung äquivalenter Mengen von Jodiden geltende Gesetze 801; Wirkung des Lichtes auf die löslichen Jodide und Umrisse einer neuen actiometrischen Methode 801; Einwirkung von Untersalpetersäureanhydrid auf organische Verbindungen 810. — Lippmann, E. O. v., Inversion des Rohrzuckers und einige Eigenschaften des Invertzuckers 810. — Matejcek, E., Untersuchung von Zuckercouleurs 809. — Mendelejeff, D., Geschichte des periodischen Gesetzes 801. — Michael, Neue Bildung von Aethylsenföl 810. — Monckhoven, van, Bereitung der Bromsilbergelatine 811. — Musculus, F., und A. Meyer, Erythrodextrin 809. — Ostwald, W., Volumchemische Studien, Massenwirkung des Wassers 801. — Reidemeister, A. W. v., Lävulin, Triticin und Sinistrin 808. — Rivnák, K., Fehler der Saturation mit festem Kalke 811. — Sakurai, J., Metallverbindungen zweiwerthiger Kohlenwasserstoffe 808. — Schmoeger, M., Eine bis jetzt noch nicht beobachtete Eigenschaft des Milchzuckers 808; Spec. Drehungsvermögen des Milchzuckers 809. — Sestini, F., Sacchulmins 810; Sacchulmin 810; Ulminsubstanzen, welche durch Behandlung von Zucker mit Säuren entstehen 810. — Skraup, Z. H., Stellungsfrage in der Pyridin- u. Chinolinreihe 808. — Thomsen, J., Verbrennungswärme des Benzols 807.

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

No. 52. **Chemisches Central-Blatt.** 29. Decemb. 1880.

rscheint wöchentlich, der ahrgang mit 6–8 Tafeln, ach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XI. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

A. Leeds und **E. Everhart**, Ueber die *Einwirkung von Wasser und von Silberoxyd uf Benzolhexachlorid und Naphtalintetrachlorid.* Auf ersteres wirkt das Wasser bei 00⁰ nur wenig ein unter Bildung theeriger Substanz; feuchtes Silberoxyd spaltet nach ingem Erhitzen: Salzsäure, Kohlensäure und etwas Trichlorbenzol ab. Das Naphtalin-etrachlorid giebt mit feuchtem Silberoxyd ein bei 120^0 schmelzendes Dichlornaphtalin. Journ. Amer. Chem. Soc. **2.** 205.)

Julius Thomsen, Die *Constitution des Benzols.* Der Vf. zieht aus thermischen Unteruchungen den Schluss, dass die 6 Kohlenstoffatome des Benzols durch 9 Bindungen mit inander verknüpft sind, und dass die bisherige Annahme einer Constitution des Benzols nit 3 einfachen und 3 zweifachen Bindungen nicht mit der Erfahrung übereinstimmt. Lieb. Ann. **205.** 133—38; Ber. Chem. Ges. **13.** 1808—11. 25. Oct. [Sept.] Kopenhagen.)

R. H. C. Nevile und **A. Winther**, Ueber *aromatische Amidosulfosäuren.* Orthoamiotoluolsulfosäure, Paraamidotoluolsulfosäure, Amidonaphtylsulfosäure. (Ber. Chem. Ges. **3.** 1940—49. 8. Nov. [18. Oct.].)

J. Stebbins, Ueber *substituirte Tolylverbindungen.* Durch Einwirkung von Brom uf Bromxylol wurde ein im Vacuum langsam krystallisirendes Oel, $C_8H_3Br(CH_2Br)_2$, ahrscheinlich Metabromtolylbromid, erhalten. (Journ. Amer. Soc. **2.** 199.)

P. Spica, Ueber die *Sulfosäuren des Cymols.* Mit Bezugnahme auf die Arbeit von Laus (Seite 421) bemerkt Vf., dass er und Paternò bereits das Barytsalz einer Cyolsulfosäure mit 4 Molekülen Wasser erhalten hat. (Gazz. Chim. Ital. **10.** 254—55. uli. Padua.)

W. Kelbe, *Erwiderung* gegen Armstrong und Tilden (Seite 681) über ein im *leichten Tarzöle vorkommendes, neues Cymol.* (Ber. Chem. Ges. **13.** 1827—31. 25. [10.] Oct. Carlsruhe.)

Jul. Post, Ueber die *Einwirkung der Schwefelsäure auf substituirte Nitro- und Amiobenzole.* Durch die Untersuchungen von Hübner, Ladenburg, Körner, Nölting u. a. nd die Gesetzmässigkeiten mit grosser Sicherheit festgestellt, welche den Einfluss eines ibstitutionsbestandtheils des Benzols auf einen neu eintretenden beherrschen. Nicht mit er gleichen Zuverlässigkeit liessen sich bis jetzt Regeln bei der Substitution eines dritten Vasserstoffatoms aufstellen. Nölting hat Andeutungen darüber gegeben, hebt aber selbst ervor, dass das vorhandene Material noch nicht ausreichend und noch nicht gesichtet enug sei, um allgemeine Gesichtspunkte daraus abzuleiten. Vf. hat in den letzten Jahren eils selbständig, theils gemeinschaftlich mit anderen eine Reihe von Untersuchungen isgeführt, die das in Rede stehende Gebiet ergänzen sollen. Es ist darüber bereits im inzelnen berichtet worden. Er giebt in der folgenden Abhandlung einen ausführlichen ericht über die einzelnen Untersuchungen. Es sind die folgenden: 1. Jul. Post, Sulirirung von Paranitrophenol (Schmelzp. 115⁰) (Ber. Chem. Ges. **6.** 395). — 2. C. Stuckenerg, Nitrirung von Orthosulfophenol (Ber. Chem. Ges. **7.** 1322 und **10.** 55). — 3. Jul. ost, Amidosulfophenole (Ber. Chem. Ges. **6.** 395). — 4. F. Brackebusch und L. Holst, rüfung auf Identität und Isomerie der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Amidosulfoienole (Ber. Chem. Ges. **7.** 163 und **13.** 617). — 5. Jul. Post, Umwandlung des Ortholfophenols in die Paraverbindung (Ber. Chem. Ges. **8.** 1547). — 6. C. Stuckenberg,

Orthonitroorthoamido- und Diorthoamidophenole und Nitrosubstitutionsproducte derselben (Ber. Chem. Ges. 7. 1322 und 10. 380, 382, 385). — 7. F. Brackebusch, Einführung von Brom und Jod in Paranitroorthosulfophenol (Ber. Chem. Ges. 7. 167). — 8. Ed. Hardtm..., Sulfurirung von Nitramido- und Diamidobenzol in der Ortho- und in der Metareihe (Ber. Chem. Ges. 13.. 38). — 9. G. F. Witting, Bildung der Amidosulfobenzole aus Nitrobenzol einerseits, aus Anilin andererseits, um festzustellen, dass die dabei vorherrschend entstehenden Verbindungen verschieden sind (Ber. Chem Ges. 12. 1460). (Lieb. Ann. 205. 33 bis 112. 9. Oct. [1. Mai] Göttingen.)

G Mazzara, Ueber ein *neues Phenol, das Paraäthylmethylphenol.* $C_6H_3.CH_3.C_2H_5.OH$ Dasselbe wurde durch Schmelzen von paraäthylmethylbenzolsulfosaurem Kalium mit Kali erhalten. (Gazz. Chim· Ital. 10. 256—57. Juli. Pari.)

P. Spica, Ueber *Thymolglykolsäuren.* Durch Einwirkung von Natronlauge und Monochloressigsäure auf natürlichen Thymol entsteht Thymolglykolsäure, $C_6H_3.C_3H_7CH_3-OCH_2.COOH$; durch Einwirkung auf Camphothymol neben Carvakrolglykolsäure noch andere Producte, von denen das eine, eine Säure von der Zusammensetzung der Thymotinsäure ist. (Gazz. Chim. Ital. 10. 340. Padua.)

E. Paternó und **F. Canzoneri,** Ueber einige *Derivate des natürlichen und synthetischen Thymols.* Nitrothymol, Methylnitrothymolat, Methylnitrooxytoluylsäure, Methylnitrocamphothymolat, Nitrooxymethylpropylbenzoësäure, Methylthymol, Brommethylthymol und Dibromoxymethyltoluylsäure. (Gazz. Chim. Ital. 10. 233—239. Juli. Palermo.)

P. Spica, Ueber *Cumophenole.* Das neue p-Cumophenol, welches in der vorigen Mittheilung des Vf. erwähnt ist (S. 147), wurde von neuem dargestellt und untersucht. Siedepunkt 213—215°. (Gazz. Chim. Ital. 10. 246—53. Juli. Padua.)

M. Fileti, Ueber ein *neues Cumophenol.* Siedepunkt 213,5—214,5° (corr. bei 751 mm Druck); erhalten durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Cumidin aus Nitrocuminsäure. (Gazz. Chim. Ital. 10. 279 -280. Juli. Catania.)

A. Hirsch, Ueber das *Chinonchlorimid und ähnliche Substanzen.* Der Vf. hat auf Fittig's Veranlassung das von R. Schmitt und P. G. Bennewitz im Jahre 1874 dargestellte sogenannte *Orthodichlorazophenol* (74,5) untersucht und ist dazu gelangt, für dasselbe die Formel eines Chinonflorimids, $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{NCl}$ wahrscheinlich zu machen. Er beschreibt dessen Darstellung und Verhalten. Ferner hat er das Chinondichlordiimid, $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NCl}{NCl}$ und das Naphtochinonchlorimid dargestellt. (Ber. Chem. Ges. 13. 1903—11. 8. Nov. [13. Oct.] 1880.)

A. Brückner, *Versuche zur Oxydation stickstoffhaltiger methylirter Benzolabkömmlinge.* I. Anhydrobenzamidoparatoluylsäure, $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N}{>}C-C_6H_4-COOH$, erhalten durch Oxydation von Anhydrotoluyldiamidobenzol. Die zu nachstehend beschriebenen Versuchen verwendete Paratoluylsäure wurde aus Camphercymol durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, erhalten; sie wurde dann mittels Phosphorpentachlorid in Paratoluylsäure verwandelt und dieses auf zwei verschiedenen Wegen (durch Einwirkung von Orthonitranilin und Reduction mit Zinn und Salzsäure, sowie durch directe Einwirkung auf Orthodiamidobenzol) in die Anhydrobasis umgewandelt; letztere endlich wurde durch Behandlung mit Chromsäuremischung in Eisessiglösung in die oben genannte Säure übergeführt. Vf. hat das Barium-, Calcium- und Silbersalz derselben dargestellt. — *Anhydrotoluylketamin* bildet sich beim Erhitzen des Silbersalzes der vorigen Säure unter Luftabschluss, wobei es überdestillirt und aus seiner alkoholischen Lösung in kurzen schönen Nadeln krystallisirt. Vf. gewann das Chlorhydrat und das Platindoppelsalz. — II. Oxydation des *Anhydrodiamidoparatoluylxylols,* $C_6H_2(CH_3)_2{}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N}C.C_6H_4.CH_3p.$ — III. Oxydation der *Benztoluidine.* (Lieb. Ann. 205. 113—132. 9. Oct. [Juni.] Göttingen.)

E. Böttinger, Ueber die *Bildungsweise der Uvinsäure (Pyrotritarsäure.)* Die reichlichste Ausbeute erhielt Vf., als er Brenztraubensäure mit einer gewissen Menge Barythydrat und so viel Wasser versetzte, dass die noch saure Flüssigkeit bei 140° siedete. (Ber. Chem. Ges. 13. 1969. 8. Nov. [28. Oct.] München.)

A Raabe, *Beitrag zur Kenntniss der Gerbsäure der Ratankiawurzel.* (Pharm. Z. f. Russl. 19. 577 - 91. Anf. Oct.)

Arth. Michael, Ueber *Monoäthylphtalat.* Erhalten durch Erhitzen von Phtalsäure in Alkohol am Rückflusskühler. (Amer. Chem. Journ. 1. 537.)

Bruno Beyer, Ueber *einige Derivate der Isophtalsäure.* Durch Erhitzen der Säure mit Fünffach-Chlorphosphor wurde das Chlorid, und durch vorsichtiges Eintragen des letzteren in wässriges Ammoniak das *Isophtalylamid* dargestellt: weisses, in siedendem Alkohol schwer, in anderen Lösungsmitteln gar nicht lösliches Pulver, Schmelzpunkt 265

geht mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt in Metadicyanbenzol über, dessen Schmelzpunkt 156° ist. — Durch Behandeln der Isophtalsäure mit rother rauchender Salpetersäure wurde die bereits von Fittig beschriebene *Nitroisophtalsäure* in schönen Blättchen erhalten, Schmelzpunkt 249°; daneben entsteht noch eine isomere Verbindung, welche in kleinen Nadeln krystallisirt, Schmelzpunkt 260°. (Journ. pr. Chem. [N. F.] **22**. 351—52. Ende Oct. [Juli.] Leipzig, Kolbe's Laboratorium.)

C. Boettinger, *Darstellungsmethode der α-Oxyuvitinsäure.* Indem der Vf. seine früheren Angaben in Bezug auf die α-Oxyuvitinsäure als durchaus richtig bezeichnet, beschreibt er das Verfahren, die α-Nitrouvitinsäure, welche einen in zolllangen Nadeln krystallisirenden Methyläther bildet und beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure unter Kohlensäureentbindung zersetzt wird, durch Reduction von Zinn und Salzsäure zunächst in α-Amidouvitinsäure, und diese dann durch salpetrigsaures Natron und Schwefelsäure in α-Oxyuvitinsäure umzuwandeln. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1933—35. 8. Nov. [13. Oct.] Darmstadt.

G. Mazzara, Ueber *Dibenzylentetrabromparadimethylphenylamin.* Diese Verbindung, $2(C_6H_5.CH)2(NC_6H_2Br_2.CH_3)$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf Dibenzylenparadimethylphenylamin in Schwefelkohlenstoff; sie bildet Krystalle, welche leicht in Dibromparatoluidin (Schmelzp. 73°) und Benzaldehyd zerfallen. (Gazz. Chim. Ital. **10**. 370—72. Pari.)

J. Stebbins, Ueber die *Einwirkung von Bromanil auf secundäre und tertiäre Monamine.* Auf Methyldiphenylamin und Methylanilin wirkt das Bromanil genau so wie das Chloranil nach Greiff. (1879.) (Journ. Amer. Chem. Soc. **2**. 109.)

R. Nietzki, Ueber *Biebericher Scharlach.* Der Vf. beschreibt ein aus β-Naphtol und Diazoazobenzol erhaltenes β-Naphtoltetrazobenzol, welches die Formel:

$$C_6H_5N{=}NC_6H_4N{=}C_{10}H_7O$$

hat, und die Sulfosäure desselben. Die Natriumsalze der Mono- und Disulfosäure bilden die Bestandtheile des Biebericher Scharlachs. Beide sind ausgezeichnete Farbstoffe, sie färben Wolle und Seide in Gegenwart von sauren Beizen in schön cochenillerother Nüance und übertreffen alle bisher bekannten rothen Azofarbstoffe an Farbkraft. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1838—40. 25. Oct. [Aug.] Bieberich.)

Paul Toennis, *Einwirkung von salpetriger Säure auf Anethol.* Hierbei bildet sich ein Additionsproduct von der Formel I oder II und ein Substitutionsproduct III:

$$\text{I. } C_6H_4{<}^{OCH_3}_{\underset{NO}{CH}} - \underset{ONO}{CH} - CH_3; \quad \text{II. } C_6H_4{<}^{OCH_3}_{\underset{ONO}{CH}} - \underset{NO}{CH} - CH_3; \quad \text{III. } C_6H_4{<}^{OCH_3}_{C_3H_3N_2O_2};$$

das erstere giebt mit Zinn und Salzsäure eine Base $C_6H_4{<}^{OCH_3}_{C_3H_5OHNH_2}$, die nicht isolirt werden konnte. Das letztere besitzt nicht die Eigenschaften eines Nitrosokörpers, sondern eines Azoderivates und es muss daher die obenstehende Formel III verdoppelt werden. Beide Körper geben schöne krystallisirbare Bromderivate.

Aehnlich wie das Anethol verhält sich auch das *Styrol.* Auch dieses giebt ein Additionsproduct $C_6H_5C_2H_3N_2O_3$ und ein Substitutionsproduct, dessen Eigenschaften es als Analogon des Anetholderivates erscheinen lassen. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1845—49. 25. [12.] Oct. Genf.)

J. Zimmermann, Ueber *Azoverbindungen des Paramononitrodiphenyls:* Azoxydiphenyl, Hydrazodiphenyl, Azodiphenyl. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1960—63. 8. Nov. [28. Oct.]).

J. Zimmermann, *Derivate des Paraamidodiphenyls (Xenylamins).* Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Amidodiphenyl: Di-Diphenylsulfoharnstoff, Diphenylurethan, Phenylphenylenglykokoll, Phenylphenylenglykokolläthyläther, Benzoylamidodiphenyl. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1963—69. 8. Nov. [28. Oct.])

Pietro Maissen, Ueber die *Darstellung der Camphersäure und ihres Anhydrids.* Aus dem Rückstande von der Borneoldarstellung nach Baubigny durch Oxydation desselben mittels Salpetersäure. (Gazz. Chim. Ital. **10**. 280—281. Juli. Modena. Nach Baubigny.)

Robert Schiff und **P. Maissen,** *Untersuchungen über die Constitution der Camphergruppe.* (Gazz. Chim. Ital. **10**. 317—340 und 362—370; C.-Bl. 1880. 630.)

J. Streiff, Ueber α- *und* β-*Naphtylphenylamin.* (Ber. Chem. Ges. **13**. 1851—54. 25. [12.] Oct. Genf.)

O. Burg, Ueber einen *neuen Kohlenwasserstoff aus dem Braunkohlentheer, das Picen.* Derselbe hat die grösste Aehnlichkeit mit dem Chrysen. Seine Formel ist: $C_{22}H_{14}$. Es ist in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich, wenig löslich in kochendem Eisessig, Benzol und Chloroform; Schmelzpunkt 337—339° (uncorr.) und 345° (corr.). Daraus wurde dargestellt das Picechinon $C_{22}H_{12}O_2$, duch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig; das Dibrompicen $C_{22}H_{12}Br_2$. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1834—37. 25. [11.] Oct.)

G. Koelle, Ueber *Naphtolderivate:* Methylen-β-Dinaphtyläther, Aethylen-β-Dinaphtyläther, Aethylen-β-Naphtylbromäther Aethylen-β-Naphtylamidoäther, Aethylen-β-Naphtylanilidoäther, Aethylen-α-Dinaphtyläther. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1953—56. 8. Nov. [23. Oct.])

Peter Griess, Ueber *β-Naphtoldisulfosäuren* und *Dioxynaphtalindisulfosäure*. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1956—60. 8. Nov. [27. Oct.])

C. Graebe, Ueber die *Reactionsfähigkeit der Naphtole*. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1849 bis 1851. 25. [12.] Oct. Genf.)

Henry Morton, *Verschiebung der Absorptionsbanden des Purpurins in Alaunlösung.* Die Stellung der beiden Hauptabsorptionsbanden des Purpurins, in einer Alaunlösung gelöst, wird durch den Gehalt der Lösung an Alaun beeinflusst, indem mit steigendem Salzgehalte die Banden mehr nach dem rothen Ende hin verschoben werden. In ähnlicher Weise wirkt die Erwärmung der Lösung, während beim Abkühlen die Banden wieder an ihren ersten Platz zurückkehren. (Chem. News. **42**. 207. 22. Oct. Amer. Chem. Soc.)

H. Morton und **W. Geyer**, Ueber eine *neue Sulfosäure des Phenanthrens*. *β-Phenanthrensulfosäure* entsteht durch dreistündiges Erhitzen von Phenanthren und Schwefel auf 100°. (Journ. Amer. Chem. Soc. **2**. 203.)

Hugo Schiff, Ueber *Acetylderivate des Aesculins und Aesculetins*. (Ber. Chem. Ges. **13**. 8. Nov. [23. Nov.] Florenz.)

O. Hesse, Ueber *Calycin*. Aus Calycium chrysocephalum, einer auf Birken, Eichen, Kiefern etc. wachsenden, gelben Flechte hat Vf. mittels kochenden Ligroins eine Substanz extrahirt, die er Calycin nennt. Die Analyse ergab die Formel $C_{18}H_{12}O_5$. Dasselbe zersetzt sich beim Erhitzen in Oxalsäure und α-Toluylsäure, steht somit in naher Beziehung zur Vulpinsäure, ist indess keine Säure, sondern ein Anhydrid. Beim Erwärmen mit Kalium- oder Natriumcarbonatlösung verwandelt es sich in *Calycinsäure*. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1816—17. 25. [5.] Oct.)

O. Hesse, Ueber die *Beziehungen des Echitamins zu dem Ditaïn*. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1841—42. 25. [5.] Oct.)

D. Amato und **A. Capparelli**, Ueber *Taxus baccata*. Die Vff. fanden darin ein flüchtiges, nach Schimmel riechendes Alkaloid und eine stickstofffreie, farblose, krystallinische Substanz, welche sie *Milossin* nennen. (Gazz. Chim. Ital. **10**. 349—355. Catania.)

J. A. Wanklyn und **W. J. Cooper**, *Oxydationsproducte der Wolle*. Durch Vermischen einer alkalischen Wollenlösung mit ihrem vierfachen Gewicht übermangansauren Kalis entstehen Kohlensäure, Oxalsäure und Ammoniak; mit dem doppelten Gewicht zwei neue Säuren, von denen die eine *Cyanpropionsäure*, $2C_4H_5NO_2.3H_2O$, rein dargestellt wurde. Verschiedene Salze derselben wurden analysirt. (Phil. Mag. **517**. 356.)

C. O. Cech, *Zur Kenntniss des Kaffeeöls*. Vf. hat in einer grossen Röstanstalt Berlins Versuche angestellt, um die Röstproducte durch einen Kühlapparat aufzufangen und näher zu untersuchen. Während des Röstens des Kaffees in den Trommeln entwickeln sich anfangs kaum merkbare Gase; nachdem sich aber die Bohnen zu bräunen beginnen, destillirt eine reichliche Menge aromatisch riechenden Kaffeeöls über. Dieses lässt sich aber bei der durch die Praxis festgestellten Röstmethode nicht gewinnen, da die gebrannten Bohnen wiederholt durch Umschaufeln in freier Luft abgekühlt werden müssen, damit sie sich nicht entzünden. Zur Darstellung des Kaffeeöles extrahirte der Vf. deshalb 50 Pfund verschiedener Sorten von Kaffeebohnen, die im Mörser zerkleinert waren, mit Aether-Alkohol und gewann 1200 g Kaffeeöl. Einzelne Sorten enthielten 8 p. c., andere bis 13 p. c. Oel. Dasselbe ist grün, durchsichtig und dickflüssig, und setzt nach einiger Zeit eine geringe Menge langer feiner Nadeln ab, welche aus Caffeïn bestehen. Beim Aufbewahren scheiden sich allmälig kleine Krystallgruppen aus, doch füllten diese selbst nach drei Jahren nur etwa $^2/_3$ der Flasche aus; sie bestehen aus fester Fettsäure. Die oberste Schicht des Oeles dagegen bleibt durchsichtig, klar und schön grün gefärbt. (Journ. pr. Chem. [N. F.] **22**. 395—398. Ende Oct. [Aug.] St. Petersburg.)

C. O. Cech, Ueber den *Farbstoff des Rubus Chamaemorus*. Die Beeren enthalten einen Farbstoff, der namentlich auf Wolle und Baumwolle für chamois, isabellenfarbige, bernsteingelbe und orangegelbe Nüancirungen verwendet werden kann. Dieser Farbstoff hat nicht, wie bei vielen anderen Beeren, seinen Sitz in der Fruchtschale, sondern durchdringt die ganze Beere gleichmässig. Sie enthalten ausserdem: Schleimzucker, Citronensäure und nur 3—6 p. c. Zucker. Sie werden zur Beerenweinfabrikation benutzt. Der Vf. ist zur Zeit mit der Isolirung und Bestimmung des Farbstoffes beschäftigt. (Journ. pr. Chem. [N. F.] **22**. 399—400. Ende Oct. [Juli.])

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Duclaux, Ueber die *Fermente der Eiweisskörper*. Die Veränderungen, welche der Käse während des Reifens erleidet, sind keine freiwilligen Erscheinungen, sondern vollziehen sich unter dem Einflusse einer gewissen Zahl von Fermenten, welche die Eigenschaft besitzen, fast nur Eiweisskörper anzugreifen. Diese Wesen sind noch wenig bekannt. Gleichwohl sind sie es, die in der Natur die Wanderung des Stickstoffes beherrschen, die Düngerbildung veranlassen, überall zugegen sind, wo eine Pflanze keimt oder ein lebendes Gewebe sich desorganisirt. Der Vf. hat diese Fermente näher zu erforschen

gesucht, indem er sie durch Cultur isolirte. Die grösste Schwierigkeit, welche sich dieser Untersuchung entgegenstellt, ist die Vielheit der Species, da es ihrer jedenfalls mehr als 100 giebt. Hiervon hat er bis jetzt nur etwa 20 erforscht, indem er nicht nur ihre Formen studirte, sondern auch die physiologischen Bedingungen ihrer Existenz feststellte: Die Stoffe, von denen sie sich vorzugsweise ernähren, die chemischen Umänderungen, welche sie bewirken, die Temperatur, bei der sie leben oder untergehen, bestimmte. Hierüber macht Vf. in dem Auszuge, den er von seiner Arbeit giebt, nähere Angaben, auf welche zu verweisen ist. (C. r. **91**. 731—34. [2.*] Nov.)

Nicolai Schwartz, Ueber das *Verhalten einiger Antiseptica zu Tabaksinfusbacterien.* (Pharm. Z. für Russl. **19**. 610—25 und mehrere Fortsetzungen. Oct. und Nov. Dorpat.)

C. O. Cech, *Zur Kenntniss des Zersetzungsprocesses in faulenden Hühnereiern.* 1. Mittheilung: Veränderungen des Eiöles. (Journ. pr. Chem. [N. F.] **22**. 338—44. Anf. Novbr. [Sept.] St. Petersburg.)

Siemens, *Wirkung des elektrischen Lichts auf die Vegetation.* Der Vf. hat durch Versuche nachgewiesen:

1. Dass das elektrische Licht im Stande ist, wie das Sonnenlicht, in den Blättern der Pflanzen Chlorophyll zu erzeugen und das Wachsthum zu fördern. — 2. Dass ein elektrisches Lichtcentrum, 1400 Kerzen entsprechend, in zwei Meter Entfernung von wachsenden Pflanzen aufgestellt, in der Wirkung der Tagesbeleuchtung gleichkommt, dass aber durch stärkere elektrische Beleuchtung grössere Erfolge erzielt werden können. — 3. Dass die Kohlensäure und die Stickstoffsauerstoffverbindungen, welche sich in geringer Menge durch den elektrischen Strom bilden, keinen nachtheiligen Einfluss auf die in demselben Raume befindlichen Pflanzen üben. — 4. Dass Pflanzen keine Ruheperiode binnen der 24 Tagesstunden bedürfen, sondern gleichmässig im Wachsthum fortschreiten, wenn am Tage durch Sonnenlicht, des Nachts durch elektrisches Licht erleuchtet wird. — 5. Dass die strahlende Wärme, die durch den elektrischen Strom erzeugt wird, im Stande ist, Nachtfrösten entgegen zu wirken und das Ansetzen und Reifen der Früchte in der freien Luft zu fördern. — 6. Dass die Pflanzen, die unter dem Einfluss des elektrischen Lichts stehen, vermehrte Ofenhitze vertragen können, ohne zu collabiren. — 7. Dass die Kosten elektrischer Horticultur hauptsächlich von den Kosten der anzuwendenden mechanischen Kraft abhängen, und wo man etwa Wasserkraft benutzen kann, verschwindend klein sind. (The Pharm. Journ. and Transact. Arch. Pharm. [3] **17**. 223. Sept.)

V. Th. Magerstein, *Einfluss des Kalis auf die Bildung der Reservestoffe in Pflanzen während verschiedener Vegetationsperioden.* Vf. unternahm es, experimentell folgende Fragen zu beantworten: In welche Vegetationsperiode fällt die eigentliche Wirkung des Kalis im Pflanzenkörper? Uebt auf die Ablagerung von Reservestoffen das im Boden in genügender Menge vorhandene Kali schon beim Legen des Samens Einfluss, oder ist die Menge jener Stoffe abhängig von weiteren Kalimengen, die erst später zur Wirkung gelangen, wenn die Pflanze schon nahezu vollkommen ausgebildet ist?

Die mit Kartoffeln („Early-Rose") bei Salpeterdüngung durchgeführten Versuche ergaben, dass die Pflanze zur gehörigen Ausbildung und Ablagerung von Reservestoffen gleich nach dem Aufgehen Kali bedarf, während die Wirkung desselben ausbleibt, wenn es erst der schon fast ausgebildeten Pflanze zugeführt wird. Ja es kann im letzteren Falle die Kalizufuhr der Pflanze sogar schädlich werden. (Listy chem. **5**. 11—13. Oct. 1880.)

Fiedler, Ueber *Beeinflussung der Absorption von Phosphorsäure und Kali durch Chilisalpeter.* (Landw. Vers. Stat. **26**. 135—160 u. fgde. Ende Oct. Hohenheim.)

F. Seelheim, *Methoden zur Bestimmung der Durchlässigkeit des Bodens.* Die allgemeinen Schlüsse, welche der Vf. aus seinen Untersuchungen ableitet, sind folgende:

A. *Theoretische Resultate.* — 1. Die Durchlässigkeit des Sandes für Wasser wird ausgedrückt durch die Formel:

$$Q = 0{,}4257 \text{ ccm } \frac{hD^2r^2}{L} (1 + 0{,}00136\, t + 0{,}000\,704\, t^2)$$

pro 1 Stunde, worin die Constante für $h = D = L = 1$ m, $r = {}^1/_{10}$ mm, $t = 12°$C. gilt. — 2. h wird gleich $h + L$ für verticale Sandschichten, wenn die drückende Wassersäule höher als die Sandschicht ist. — 3. h wird gleich $H - \frac{c}{r_1} = H - \frac{2{,}89}{r_1}$, wenn die Wassersäule H innerhalb der Sandschicht liegt. — 4. Die Ausflussgeschwindigkeit erhält man durch die Formel 1., wenn D^2 die Einheit des Querschnittes bedeutet. — 5. r muss durch $r_1 = \frac{r}{73}$ ersetzt werden, wenn man wie in 3. anstatt der Sandkörner die Zwischenräume für die Berechnung von Q benutzt. — 6. Für Sande, worin r verschiedene Werthe hat, ist der mittlere Werth zu nehmen, wenn die Zwischenräume leer bleiben, d. h. wenn das Verhältniss der Volume des Sandes und der Zwischenräume dasselbe wie in einem homogenen Sande ist. — 7. Für Sande, worin die Zwischenräume besetzt sind, ist für r der Strahl

des feinsten Sandes, resp. des feinsten sich als homogen verhaltenden Gemenges zu nehmen. — 8. Die Durchlässigkeit des Thones wird ausgedrückt durch die Formel:

$$Q = 0{,}000\,016 \text{ ccm} \cdot \frac{hD^2}{L} \cdot \left(\frac{v}{v + v_1}\right) v \cdot (1 - 0{,}00224\,t + 0{,}002\,038\,t^2)$$

per Stunde, worin die Constante für $h = D = L = 1$ m. $\left(\frac{v}{v + v_1}\right) v = 1, \ t = 12°$ C. gilt. — 9. Die Durchlässigkeit des Kalkes ist:

$$Q = 0{,}000\,038 \text{ ccm} \cdot \frac{hD^2}{L} \cdot \left(\frac{v}{v + v_1}\right) v \cdot (1 + 0{,}093\,t + 0{,}00005\,t^2)$$

in derselben Bedeutung wie in 8. — 10. Für Gemenge von Thon und Kalk sind die Constanten proportional dem Volum der beiden constituirenden Elemente zu nehmen. — 11. Für Gemenge von Sand mit Thon oder Kalk hat man für D^2 zu setzen $D^2 - D'^2$, d. h. der gesammte Querschnitt muss vermindert werden um den Querschnitt des im Gemenge enthaltenen Sandvolums. — 12. Die Gesetze der Durchlässigkeit von Sand, Thon und Kalk können in Worten, wie folgt, ausgedrückt werden. Unter gleichen Bedingungen ist die Durchlässigkeit proportional 1) der Summe der Querschnitte der Zwischenräume und 2) des Querschnitte der einzelnen Zwischenräume. — 13. Die Thatsache, dass die Durchlässigkeit dem Querschnitte der einzelnen Poren proportional ist, erklärt sich durch die Wirkung der Schwerkraft in Verbindung mit der Adhäsion. — 14. Es ist wahrscheinlich, dass die vorhergehenden Gesetze in gewissen Grenzen für alle porösen Körper gelten, sobald keine anderweitige Kraft darauf einwirkt.

B. *Practische Resultate.* — 15. Ausserdem, dass die unter A aufgezählten Resultate ebenso für die Praxis in Betracht kommen, ist für die letztere die folgende Regel besonders belangreich. Wenn man die Durchlässigkeit eines Terrains unter gegebenen Bedingungen bestimmen will, so hat man lediglich die dichteste Schicht, d. h. diejenige, welche die feinsten Poren besitzt, in Rechnung zu ziehen, in welcher Aufeinanderfolge die Schichten auch liegen mögen, und die anderen als nicht vorhanden zu betrachten. Man hat alsdann die Mächtigkeit und Zusammensetzung jener Schicht zu bestimmen und daraus die Durchlässigkeit zu berechnen.

Auf diese Weise wird man meistens besser zum Ziele gelangen, als wenn man die Durchlässigkeit durch Versuche bestimmt, weil bei den letzteren die Theile sich anders arrangiren, als auf der natürlichen Lagerstätte. Doch kann in gewissen Fällen eine directe Bestimmung von Nutzen sein. Es ist selbstverständlich, dass die bewegende Kraft immer die drückende Wassersäule ist, in welcher Richtung das Wasser auch durch die Schicht strömt. Will man z. B. wissen, wie viel Wasser in ein eingedeichtes Feld aus einem angrenzenden Canale eindringt, wobei also das Wasser einige Zeit horizontal fliesst, so hat man den kleinsten Querschnitt, durch welchen das Wasser eintritt, zu suchen; wenn es seitlich eindringt, die mittlere Druckhöhe zu berechnen und das ganze System als eine U-förmige Röhre zu betrachten. — 16. Versuche im Grossen geben keinen Maasstab für die Durchlässigkeit, wenn die Zusammensetzung des Bodens nicht bekannt ist, wovon alles abhängt. Die dickste Sandschicht lässt Hunderte Male mehr Wasser durch, als wenn eine auch nur 1 cm dicke Thonschicht vorhanden ist.

Uebrigens ist kein Grund vorhanden, warum auf geeignete Weise in kleinem Maassstabe ausgeführte Versuche nicht auf grosse Massen anwendbar sein sollten, und man kann bei ersteren die Bedingungen, wovon die Durchlässigkeit abhängt, besser in Acht nehmen — 17. Bei neu anzulegenden Werken hat man es in der Gewalt, die Durchlässigkeit willkürlich zu reguliren. Will man z. B. einen Deich undurchdringbar machen, so genügt es, eine dünne Schicht fetten Thones einzuschalten und diese durch Sandschichten vor Rupturen zu beschützen. Liegt der Deich auf Sandschichten, so muss die Thonlage sich bis in eine gewisse Tiefe fortsetzen, welche von der Natur des Sandes abhängt. Eingedeichten Feldern würde man selbst einen gewünschten Grad der Durchlässigkeit durch Aufbringen mehr oder weniger Thon und Kalk enthaltender Alluvialschichten geben können. Selbst Diluvial- und Seesand enthalten oftmals so beträchtliche Mengen von Kalk, dass sie nur in geringem Grade durchlässig sind.

In jedem speciellen Falle wird eine genaue Untersuchung des Erdreiches nöthig sein, um ein bestimmtes Resultat zu erhalten. Wenn man so verfährt, wird es häufig gelingen unglücklichen Zufällen vorzubeugen, die nachträglich nur schwer zu repariren sind. (Z. anal. Chem. **19**. 387—418. Anfang Nov.)

Adolf Mayer, Beiträge zur Frage über die *Düngung mit Kalisalzen.* (Landw. Vers. Stat. **26**. 77—134. Sept. u. Oct.)

Eduard Gottwalt, Ueber die *Filtration von Eiweisslösungen durch thierische Membranen.* Der Vf. hat seine Versuche so eingerichtet, dass er den Einfluss des Druckes auf die absolute Filtratmenge und die Zusammensetzung des Filtrates feststellen konnte. Es ergab sich Folgendes:

1. Die absolute Filtratmenge steigt mit steigendem Drucke, aber nicht proportional. — 2. Die absolute Filtratmenge wird mit der Zeit überhaupt geringer. — 3. Die Abnahme der Permeabilität hängt nicht vom Belastungsgrade der Membran ab. — 4. Weder vollständige, mehrstündige Druckentlastung, noch Druckverminderung ist im Stande, die gesunkene Permeabilität zu heben. — 5. Der Procentgehalt des Filtrates an Eiweiss, sowohl an Serumalbumin, als an Globulin, ist desto grösser, je grösser der Druckgrad. — 6. Der Procentgehalt des Filtrates an Eiweiss ist stets niedriger, als derjenige der ursprünglichen Eiweisslösung. Er ist verhältnissmässig am grössten bei Eieralbuminlösungen = 72 p. c., geringer bei Blutserum = 60 p. c. und noch geringer bei Hydrocelenflüssigkeit = 40 p. c. und Chylusflüssigkeit = 30 p. c. des Eiweissgehaltes der ursprünglichen Lösungen. — 7. Der relative Procentgehalt des Filtrates an Globulin ist geringer als der relative Procentgehalt desselben an Serumalbumin. Ihr gegenseitiges Verhältniss ist folgendermassen auszudrücken = wie 3 : 2. — 8. Der Gehalt des Filtrates an Albumin fällt mit der Zeit, ebenso wie auch die absolute Filtratmenge; weder vollständige Druckentlastung, noch Druckverminderung ist im Stande, ihn wieder zu heben. (Z. physiol. Chem. **4**. 423—36. . Nov. [23. Aug.] Strassburg.)

G. **Hüfner**, *Untersuchungen zur physikalischen Chemie des Blutes.* (Journ. pr. Chem. N. F.] **22**. 362—88. Ende Oct. [Juli.] Tübingen.)

P. **Latschinoff**, Ueber die *Cholsäure, welche feste Fettsäuren enthält.* Der Vf. hat vor kurzem (79, 425 und 662) bemerkt, dass sich die Cholsäure weder mit Hülfe von Aether oder Alkohol von einer Beimengung der Palmitin- und Stearinsäure befreien liesse. Zu gleicher Zeit wies er auf den, inzwischen von Kutscheroff (80, 133) experimentell bestätigten Umstand hin, dass reine Cholsäure bei der Oxydation keine festen fetten Säuren gebe, und dass, wenn Tappeiner (79, 604 u. 662) solche nachgewiesen hat, die Erklärung dieser Erscheinung lediglich in der Beimengung von fertig vorhandenen fetten Säuren zu suchen sei, welche in der von Tappeiner zur Oxydation verwandten „reinen" Cholsäure enthalten waren. Um jene Eigenschaften der Cholsäure, die genannten fetten Säuren festzuhalten, zu untersuchen, löste er verschiedene Gemenge von Cholsäure und Stearinsäure in Ammoniak auf und wies nach, dass die daraus durch Salzsäure erhaltenen Niederschläge sich durch Geschmack, Schmelzpunkt, Flüchtigkeit, Krystallform etc. gewissermassen wie eine Art chemische Verbindung zwischen Chol- und Stearinsäure verhielt, welche aber, wie aus weiteren Versuchen hervorgeht, wenig bestimmt und beständig ist. Die beste Methode zur Trennung der fetten Säuren von der Cholsäure ist die von dem Vf. früher benutzte: die Säuren in die Bariumsalze übergeführt und diese mit schwachem Weingeist behandelt, welcher unter Hinterlassung der Barytseifen nur den cholsauren Baryt auflöst. Eine auf die angegebene Weise gereinigte Cholsäure giebt bei der Oxydation auch nicht eine Spur von fetten Säuren. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1911—15. 8. Nov. [Sept.] Forstcorps bei Petersburg.)

Eduard Gottwalt, *Quantitative Analyse der Eiweissstoffe des Nierengewebes.* (Z. phys. Chem. **4**. 437—38. 8. Nov. [28. Aug.] Strassburg.)

7. Analytische Chemie.

F. **Lux**, *Flavescin, ein neuer Indicator.* Mit diesen Namen bezeichnet Vf. einen Körper, welcher aus Eichenholz durch eine Art Destillation bei verhältnissmässig niederer Temperatur unter Durchsaugen von mit Wasser gesättigter Luft und nachfolgender Reinigung des Destillates erhalten wird. Ein Glasgefäss wird mit Eichenholzschnitzeln gefüllt und mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen. Durch die eine Durchbohrung desselben geht bis nahe zum Boden eine Glasröhre, welche von einem mit Wasser gefüllten Kolben kommt; die andere Durchbohrung führt zu einem Kühlgefässe, das mit einer Aspirationsvorrichtung zum Durchsaugen der Luft verbunden ist. Das mit den Holzspähnen gefüllte Gefäss sowie der das Wasser enthaltende Ballon werden in ein Sandbad gestellt, dessen Temperatur 220—260 ist. Saugt man mittels des Aspirators einen mässigen Luftstrom (20—25^0 l per Stunde) ungefähr 5—8 Stunden lang hindurch, so erhält man in dem Kühlgefässe 100—200 ccm einer hellgelben klaren Flüssigkeit, in der nur meistens einige weisse Flöckchen eines paraffinartigen Körpers suspendirt sind. Das Destillat enthält ausserdem noch geringe Mengen brauner, theerartiger Körper und organische Säuren (hauptsächlich Essigsäure) gelöst. Man filtrirt dasselbe und schüttelt das Filtrat 2—3 mal mit seinem halben Volum Aether im Scheidetrichter aus. Der eigenthümliche Körper, sowie ein Theil der Säuren gehen in den Aether über, die theerigen Bestandtheile bleiben im Wasser zurück. Die ätherische Lösung wird sodann in einem Kochkolben im Wasserbad erwärmt, um den Aether abzutreiben; sobald dies geschehen, wird die Temperatur des Wasserbades auf 40—50^0 C. gehalten und ein anhaltender Luftstrom so lange (etwa 1—2 Stunden) durch den Kolben gesaugt, bis der nach dem Verdunsten des Aethers auftretende penetrante Essigsäuregeruch verschwunden ist. Es hinterbleibt eine zähe, durchsichtige, nur schwach bräunlich gefärbte Masse; dieselbe wird mehrere Stunden mit ihrem

10—20 fachen Volum kalten Wassers digerirt, wobei nochmals etwas theerige Substanz zurückbleibt. Das klare, schwach gelb gefärbte Filtrat enthält nun den Körper in verhältnissmässig grosser Reinheit und starker Concentration und wird der Haltbarkeit wegen zweckmässig mit dem mehrfachen Volum Alkohol versetzt und in geschlossenem Gefäss aufbewahrt.

Werden wenige Tropfen dieser Lösung zu 50—100 cc Wasser oder Alkohol gegeben und etwas Alkali zugefügt, so wird die Flüssigkeit intensiv und rein gelb gefärbt. Das Flavescin, auf diese Weise dargestellt, besitzt folgende Eigenschaften: Es bildet, bei 40 bis 50° C. getrocknet, eine zähe, durchsichtige, schwach bräunlich gefärbte Masse, welche sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether löst; diese Lösungen sind schon bei mässig starker Verdünnung nahezu farblos. Mit Kali, Natron und Ammoniak bildet es intensiv gelb gefärbte Verbindungen, welche in Wasser, Weingeist und Aetherweingeist leicht löslich sind und schon in sehr geringer Menge diesen Flüssigkeiten eine starke Gelbfärbung ertheilen, welche auch bei künstlicher Beleuchtung deutlich erkennbar ist. Die verdünnten wässrigen und weingeistigen Lösungen des Flavescins und seiner Verbindungen mit Alkalien bleiben an der Luft und beim anhaltenden Kochen unverändert, während sehr concentrirte wässrige Lösungen sich mit der Zeit, wenn auch sehr langsam und nur theilweise, zersetzen. Die kohlensauren Alkalien werden von dem Flavescin in Flavescinverbindungen und doppeltkohlensaure Salze zerlegt; es tritt deshalb auch auf Zusatz von kohlensauren Alkalien zu Flavescinlösungen Gelbfärbung ein. Dagegen werden die doppeltkohlensauren Salze der Alkalien von Flavescin nicht zerlegt, vielmehr die Verbindungen von Flavescin mit Alkalien durch überschüssige Kohlensäure in doppeltkohlensaure Salze und Flavescin umgesetzt; es tritt deshalb auf Zusatz von Kohlensäure zu durch Alkalien gelb gefärbter Flavescinlösung Entfärbung ein. (Eine durch etwas Alkali gelb gefärbte Flavescinlösung wird durch Einblasen von eingeathmeter Luft in wenigen Secunden entfärbt.) Diese Umsetzungen des Flavescins mit kohlensauren Alkalien und der Flavescinverbindungen mit Kohlensäure gehen in rein wässeriger Lösung etwas langsam, rascher dagegen in weingeisthaltiger Lösung und fast momentan in reinem Alkohol vor sich. Wohl von den meisten anorganischen und organischen Säuren, sicher aber von Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Oxalsäure. den Fett- und Harzsäuren werden die Flavescinverbindungen zerlegt und daher die durch solche gelb gefärbten Flüssigkeiten entfärbt. Die zum Hervorbringen oder Verschwindenlassen der Gelbfärbung benöthigte Menge Alkali oder Säure ist sehr gering: es genügt hierzu bei einer Flüssigkeitsmenge von 1—200 ccm ein einziger Tropfen einer $^1/_1$ Normallösung und 2—3 Tropfen einer $^1/_{10}$ Normallösung. Diese Eigenschaften lassen das Flavescin wohl geeignet erscheinen, bei vielen Bestimmungen als Indicator zu dienen, und zwar lässt es sich verwenden 1. zu allen alkali- und acidimetrischen Bestimmungen; 2. zur Bestimmung von kaustischen und doppeltkohlensauren Alkalien neben den einfach-kohlensauren Salzen derselben; 3. zur Bestimmung der Kohlensäure in allen ihren Mischungen und Verbindungen. (Z. anal. Chem. **19**. 457—67; Anf. Nov.)

L. L. de Koninck, *Bromlösung als Reagens.* Der Vf. wendet zu diesem Zwecke eine Lösung von Brom in 10procentiger Bromkaliumlösung an, dieselbe ist concentrirt und neutral; für die Fällung von Mangan in essigsaurer Lösung, für die Umwandlung von Arsentrisulfit in Arsensäure, für die Nachweisung von Nickel neben Kobalt in cyankalischer Lösung etc. kann diese Lösung empfohlen werden. (Z. anal. Chem. **19**. 468. Anf. Nov.)

A. Wagner, *Zur Schiesspulveranalyse.* (Z. anal. Chem. **19**. 442—444. Anf. Nov.)

G. Lunge, *Zur Bestimmung des Schwefels in Schwefelkiesen.* (Z. anal. Chem. **19**. 419—431. Anf. Nov.)

Francesco Selmi, *Aufsuchung von Phosphor im Harn bei Vergiftungsfällen* und die dabei angetroffenen Producte. (Arch. Pharm. [3] **14**. 253—268. Mitte Oct. Bologna.)

E. Geissler, *Bestimmung der Phosphorsäure im Biere.* Zur Bestimmung der Phosphorsäure im Biere sind drei Methoden im Gebrauche, directes Titriren des Bieres mit Uranlösung, Titriren der Asche des Bieres mit Uranlösung, Fällen der salpetersauren Lösung der Asche mit Molybdän. Jede der drei Methoden liefert gewöhnlich etwas andere Resultate. Insbesondere liefert das Titriren der Asche des Bieres sehr niedrige Resultate, wenn man die Asche stark geglüht hat, sie nun auflöst und die Lösung sofort weiter behandelt. Es liegt dies daran, dass die phosphorsauren Salze der Pflanzen und Früchte, also auch der Auszüge derselben, nicht nur als neutrale, sondern auch als einfach- und zweifachsaure Verbindungen der dreibasischen Phosphorsäure vorhanden sind, und dass diese letzteren durch Glühen und reducirende Substanzen in pyro- und metaphosphorsaure Salze übergehen, welche durch Uran nicht wie die dreibasische Phosphorsäure gefällt werden. Man muss bei der Analyse der Aschenbestandtheile des Bieres genau verfahren, wie es für die Analyse von Aschenbestandtheilen der Pflanzen in jedem agriculturchemischen Lehrbuch vorgeschrieben ist: Verkohlen, nicht Glühen der organischen Substanz — hier des Bierextractes — bei möglichst niederer Temperatur, Uebergiessen und Eindampfen der kohligen Masse mit concentrirter Salpetersäure; erst die dann erhaltene Lösung kann man zur Analyse verwenden, und sollte man, wenn nur eine Phosphorsäurebestimmung ausz-

führen ist, nach meiner Ansicht, stets die Molybdänmethode und nur bei Reihen von Untersuchungen die Uranmethode anwenden, da nur eine genaue Bestimmung der Phosphorsäure ein Kriterium für etwa stattgehabte Verfälschung des Bieres geben kann. Auch das directe Titriren des Bieres kann man nicht für genau halten, da das Titriren mit Uran überhaupt nur dann brauchbare Resultate giebt, wenn man dasselbe mit gleichartigen Flüssigkeiten, auf die die Uranlösung speciell eingestellt ist, ausführt. Gleichartige Flüssigkeiten aber stellen die verschiedenen Biersorten, die bald hell, bald ganz dunkel gefärbt sind, von 3—6 und mehr Procente Extract enthalten, nicht dar. Skalweit, welcher dagegen diese Methode stets sehr empfohlen hat, schlägt neuerdings vor, die Biere vor dem Titriren mit fein gepulverter Knochenkohle zu entfärben. Ganz abgesehen davon, dass er auf diese Weise eine Substanz, welche sehr reichlich Phosphate enthält, mit einer schwach sauren Flüssigkeit schüttelt, hält Vf. diese Manipulation auch für so umständlich, dass man ebenso gut die Bestimmung der Phosphorsäure in der Asche auf die jedenfalls genaueste Art vornehmen kann.

Gleichzeitig sei noch erwähnt, dass L. Meyer-Harburg Versuche angestellt hat darüber, ob Hopfenextract und Hopfensäuren einen wesentlichen Einfluss ausüben können bei der directen Titration des Bieres. Es zeigte sich, dass dieselben Uran fällen, wenn auch, da sie nicht in grosser Menge vorhanden sind, nicht sehr viel. Bei sehr stark gehopften Bieren kann die Menge des durch die genannten Körper gefällten Urans immerhin 7—8 mg P_2O_5 entsprechen. (Pharm. Centralh. **21**. 354.)

B. Peitzsch, W. Rohn und **Paul Wagner**, *Zur gewichtsanalytischen Methode der Phosphorsäurebestimmung.* (J. anal. Chem. **19**. 444—52. Anf. Nov.)

A. König, Ueber die *quantitative Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure mittels Ammoniumcitrat.* Nach der Bestimmungsmethode von Fresenius, Neubauer und Luck sollen auf 100 ccm der neutralen Citratlösung von 1,09 spec. Gew. 2 g Superphosphat verwendet werden. Petermann lässt dieselbe Menge der Citratlösung bei präcipirten Phosphaten auf 1 g, bei Phosphoritsuperphosphaten auf 2 g, und bei gemischten Düngern auf 5 g einwirken. — Brunner schlägt vor, grössere Mengen Substanz zu verwenden, nämlich 2, bezw. 5, bezw. 10 g. Für den Ausfall des Resultates ist es aber nicht gleichgültig, wie viel Phosphorsäure einer gegebenen Menge von Citratlösung geboten wird. In einem dem Vf. zur Untersuchung vorliegenden, gefällten phosphorsaurem Kalk fand er unter sonst gleichen Versuchsbedingungen bei Verwendung von 1 g Substanz 30,08 p. c. in Citrat lösliche Phosphorsäure, von 2 g Substanz 25,12 p. c. in Citrat lösliche Phosphorsäure. Diese grosse Differenz veranlasste ihn zu weiteren Untersuchungen, die mit unwesentlichen Abweichungen nach der von Petermann vereinfachten Methode ausgeführt wurden.

Auf je 100 ccm neutraler Citratlösung wurden angewandt an Phosphat:

0,5	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0 g

und daraus an Phosphorsäure gelöst:

0,1632	0,3008	0,3464	0,3920	0,4352	0,4536	0,5024 g

d. i. in Procenten der angewandten Phosphatmengen:

32,64	30,08	28,87	28,00	27,20	25,20	25,10.

Dieses auffallende Resultat verlangte Bestätigung durch Controlversuche, zu welchen ein anderer geringwerthigerer, gefällter phosphorsaurer Kalk verwendet wurde, mit dem unter gleichen Versuchsbedingungen wie oben folgende Zahlen erhalten wurden:

Substanzmenge: . . .	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0 g
Phosphorsäure gelöst:	0,1920	0,2032	0,2176	0,2320	0,2464	0,2560 g
d. i. in Procenten . . .	19,20	16,93	15,54	14,50	13,70	12,80.

Auch hier zeigt sich, ebenso wie oben, eine sehr regelmässige Abnahme der lösenden Wirkung der Citratlösung bei wachsenden Mengen des Kalkphosphats; bei einseitiger Vermehrung des letzteren wird zwar absolut mehr, aber relativ weniger an Phosphorsäure in Lösung gebracht. Der Werth des citronensauren Ammoniaks als Reagens zur quantitativen Bestimmung der „zurückgegangenen“ Phosphorsäure sinkt durch diese Erkenntniss in erheblichem Masse, da nach den vorstehenden Beobachtungen nur dann übereinstimmende Resultate zu erhalten sein werden, wenn das von vornherein nicht bekannte Verhältniss von Lösungsmittel zu löslicher Phosphorsäure genau dasselbe bleibt. (C.-Bl. f. Agric. **9**. Juliheft.)

Emil Fischer, *Scheidung und Bestimmung des Arsens.* Die Methode von Schneider und Fyfe (Destillation der arsenhaltigen Substanz mit Salzsäure) giebt nur dann genaue Resultate, wenn das Arsen als arsenige Säure vorhanden ist. Da man nun aber bei dem gewöhnlichen Gange der Analyse dasselbe immer als Arsensäure in Lösung erhält, so ist es nöthig, letztere zu reduciren. Hierzu empfiehlt Vf. als geeignetstes Mittel zur Reduction das Eisenchlorür. (Ber. Chem. Ges. **13**. 1778—80. 25. Oct. [20. Aug.] München.)

E. Reichardt, *Bestimmung kleinster Mengen Arsen, Blei, Kupfer u. dgl. im Harn.* Solche Bestimmungen wurden von dem Vf. wiederholt im Interesse der Heilkunde ausgeführt, namentlich um den Grad einer langsamen Vergiftung zu ermessen, wie sie durch Einathmen von Arsendämpfen oder Arsenverbindungen eintreten können. Es gelang dabei diese Vergiftungen durch das Auftreten des Arsens im Urin nachzuweisen, z. B. infolge der Bewohnung von Zimmern mit arsenhaltigen Farben, Tapeten u. dgl. Die sonst übliche Zerstörung der organischen Substanz mittels Chlor ist hierbei gänzlich unnöthig und sogar zu vermeiden, um Arbeiten zu ersparen und Einwände, wie man sie leicht aufzustellen pflegt bei dem Aufsuchen so kleinster Mengen von Substanz. Nicht nur Arsen sondern auch Blei, Wismuth, Antimon, Kupfer, Quecksilber hat Vf. bei entsprechenden Krankheiten im Urin nachweisen können, unmittelbar gefällt durch Schwefelwasserstoff. Man säuert den Urin mit wenigen Tropfen Salpetersäure an und leidet hierauf etwa $^1/_2$ bis 1 Stunde einen lebhaften Strom von gewaschenem Schwefelwasserstoffgas hindurch, so dass die Flüssigkeit mit diesem Gase übersättigt ist, lässt etwa 24 Stunden verschlossen stehen und filtrirt dann ab. Man verwendet hierzu etwa 1—2 Liter Urin und erwärmt denselben vorher wenig in einer Kochflasche, welche dann sofort zum Einleiten von H_2S dient. Nach 12—24 stündigem Stehen der mit H_2S übersättigten Flüssigkeit war es nie möglich, noch weitere Fällungen der schon genannten Metalle zu beobachten. Bei Prüfungen auf Blei, Wismuth, Kupfer, Antimon verbrennt man das vollständig getrocknete Filter und schmilzt die kohlige Asche mit einem Gemische von Soda und etwas Salpeter auf der Kohle. Die geringsten Spuren dieser Metalle erscheinen dann nach dem Schlämmen im Mörser, sobald man die nöthige Vorsicht, wie üblich, anwendet. Bei Prüfung auf Arsen wird sofort nach dem Filtriren des mit Schwefelwasserstoff gesättigten Urins das Filter mit Bromwasser behandelt, welches As_2S_3 zersetzt und das Arsen als As_2O_5 in Lösung bringt. Durch schwaches Erwärmen der verdünnten Lösung entfernt man das freie Brom und kann dann sofort die vom Vf. angegebene Wasserstoffentwickelung mit vorgeschlagener Silberlösung in Anwendung bringen, oder auch die bromhaltende Lösung mit NH_3 übersättigen und mit Magnesiamischung versetzen, worauf dann, selbst noch bei $^1/_{10}$ mg As_2O_5, deutlich sichtbar die arsensaure Ammoniakmagnesia auskrystallisirt. Bei so kleinen Mengen Arsen, wie sie unter den angedeuteten Verhältnissen im Urin aufzutreten pflegen, tritt allerdings die Magnesiareaction oft nicht mehr bemerkbar hervor, so dass man von vornherein dieselbe unterlässt. Giebt man aber die durch Brom erhaltene Lösung von As_2O_5 in den kleinen Wasserstoffentwickelungsapparat mit vorgeschlagener Silberlösung, so zeigen sich diese kleinsten Mengen Arsen noch dadurch aus, dass in der Gas-Einleitungsröhre in der Silberlösung unten am Ende ein Silberspiegel sich anlegt von der Farbe der bekannten Arsenflecke nach dem Verfahren von Marsh. Wiederholte absichtliche Vergleichsversuche haben die Richtigkeit des Ergebnisses bestätigt und waren für den behandelnden Arzt ein sehr willkommener Aufschluss über die vorher doch nur geahnte Ursache der Krankheit. Uebersättigt man die Silberlösung dann mit Bromwasser, das Filtrat von AgBr mit NH_3 und fügt dann Magnesiamischung zu, so gelingt es beim aufmerksamen Suchen selbst bei äusserst kleinen Mengen von Arsen, einzelne Krystalle der arsensauren Ammoniaktalkerde zu finden. Sicher bleiben dieselben bei dem Filtriren auf dem Filter und entwickeln dann bei dem Vorkommen dieses letzteren den eben so beweisenden Knoblauchsgeruch. (Arch. Pharm. [3.] **14**. 291—93. Mitte Oct. Jena.)

Joseph Ossikovszky, Ueber das *Schwefelarsen als Gift und seine Bedeutung in gerichtlichen Fragen.* Aus den Resultaten dieser Untersuchungen geht hervor:

1. Bei der Fäulniss organischer Körper werden die leicht oxydirbaren Körper oxydirt, namentlich werden aus dem auf nassem Wege dargestellten Schwefelarsen, sowie aus jenem im Handel vorkommenden und als Malerfarbe benutzten Auripigment während jener Processe arsenige, resp. geringe Mengen Arsensäure gebildet.

2. Bei Vergiftungen mit Schwefelarsen treten die Oxydationsproducte, je nach der Natur des faulenden organischen Körpers, bald früher, bald später auf. Eine wesentliche Rolle spielt bei diesen Processen die gleichzeitige Gegenwart von Wasser und Wärme.

3. Da aus diesen Versuchen hervorgeht, dass die Menge der aus dem Schwefelarsen gebildeten Oxydationsproducte in geradem Verhältnisse mit der Dauer des Fäulnissprocesses steht, so kann in solchen Fällen, wo Vergiftungen mit Schwefelarsen vorkommen, und das corpus delicti nach Wochen oder sogar nach Monaten zur Untersuchung gelangt, auf die Frage: „War die zu dieser Zeit gefundene Menge arseniger Säure im Stande, einem Menschen das Leben zu nehmen?“ der Experte eine bestimmte Antwort nicht geben.

4. Aus allem geht hervor, dass eine — wie es leider häufig vorkommt — verspätet ausgeführte chemische Untersuchung dem Richter die zu seinem zu fällenden Urtheile erforderliche positive Grundlage nicht zu bieten vermag. (Journ. pr. Chem. [N. F.] **22**. 323—338.)

T. Morrell, *Bestimmung des Kalis mittels Platinchlorid.* Das erhaltene Platinchlorid wird in Wasser gelöst, mit Jodkalium versetzt und die Intensität der hierbei entstehenden

Farbe mit einer Farbenscala von mit Jodkalium versetzten Platinlösungen von bekanntem Gehalte verglichen oder mit Zinnchlorür titrirt. (Journ. Amer. Soc. **2**. 145.)

Joseph Maria Eder, *Neuer Entwickler für Bromsilbertrockenplatten.* Von der grossen Reihe von Entwicklern für Bromsilbertrockenplatten, welche im Laufe der Zeit angegeben wurden, haben sich nur zwei einen dauernden Platz in der Photographie errungen: Der alkalische Pyrogallus-Entwickler und der Eisenoxalat-Entwickler. Der von Capitän Abney in neuester Zeit mitgetheilte „Hydrochinon-Entwickler" verdient neben diesen alle Aufmerksamkeit. Nach den Versuchen, welche Vf. mit Hrn. C. Haack anstellte, ergab sich, dass das Hydrochinon in einer ungefähr 4 procentigen wässerigen Lösung und mit etwas Ammoniak versetzt (wie Abney vorschreibt) eine kräftige entwickelnde Kraft für Bromsilber-Gelatineplatten zeigt, und zwar in solcher vorzüglichen Weise, dass es sich völlig ebenbürtig dem Pyrogallus- und Eisenoxalat-Entwickler zur Seite stellt. Der Hydrochinon-Entwickler, welchem auf 25 ccm 2—4 Tropfen Ammoniak zugesetzt wurden, wirkt kräftiger als der gewöhnliche Pyrogallus-Entwickler (50 ccm Wasser, 1 ccm Pyrogalluslösung [1 : 10], 1 ccm Bromkaliumlösung [1 : 10] und 2 Tropfen Ammoniak) und bringt mehr Details in den Schatten und ein kräftigeres Bild als dieser. Es ist eine bemerkenswerthe Erscheinung, dass man dem Hydrochinon kein Bromkalium als zurückhaltendes und klarhaltendes Mittel zuzusetzen braucht, ja es nicht einmal zusetzen darf, da dadurch die entwickelnde Kraft fast ganz vernichtet wird. Bekanntlich erfordert sowohl der Pyrogallus-, als der Eisenoxalat-Entwickler den Zusatz von Bromkalium. Der 4 procentige Hydrochinon-Entwickler braucht eine etwas kürzere Belichtungszeit als der Pyrogallus-Entwickler; der 6 procentige gestattet eine bedeutendere Abkürzung der Exposition. Die Farbe der damit entwickelten Negative ist dunkel, fast schwarz und zeigt nicht den gelbbraunen Farbenton der mit Pyrogallus entwickelten Negative. Vorläufig ist wohl an eine Einführung des Hydrochinon-Entwicklers in die photographische Praxis nicht zu denken, weil der hohe Preis des Präparates (100 g kosten 25 M.) hinderlich im Wege steht. Sollte der Preis desselben namhaft sinken, was bei seiner practischen Verwendbarkeit jetzt wohl zu erwarten ist, so wird das Hydrochinon zur Entwicklung vielfache Anwendung finden. Die von Carey Lea vor kurzem angegebenen neuen Entwickler mit verschiedenartigen Eisensalzen, von welchen man sich viel versprach, haben bei den sorgfältigen Versuchen, welche Hauptmann Pizzighelli und Vf. gemeinschaftlich anstellten, sich als unpractisch erwiesen. Es besitzt wohl das Ferrometaphosphat, Orthophosphat, Hypophosphit, Hydrosulfit, Metapectat und Borat ein Entwicklungsvermögen. *Carey Lea* empfahl insbesondere Gemische von oxalsaurem Kali, Eisenvitriol und schwefligsaurem Natron oder Borax („Ferro-Sulfit-Entwickler", „Ferro-Borat-Entwickler"), welche aber nach des Vf's. Versuchen nicht besser wirken als der einfache Kalium-Ferrooxalat-Entwickler. Auch die Lösung von phosphorsaurem Eisenoxydul in oxalsaurem Ammoniak besitzt eine geringere Kraft als die alten Entwickler; noch untergeordneter erwies sich der „Ferro-Borotartrat-Entwickler" — ein Gemisch von Eisenvitriol, Borax und neutralem weinsaurem Ammoniak. Es ist sehr interessant, dass Gemische von Eisenvitriol mit Brechweinstein oder neutralen weinsauren Salzen das latente Lichtbild auf Bromsilbertrockenplatten hervorrufen können; allein auch die Wirkung dieser Lösungen ist eine zu geringe, um eine praktische Bedeutung erlangen zu können. An Stelle des einfachen Pyrogallus-Entwicklers wird in neuerer Zeit Edward's Glycerin-Pyrogallus-Entwickler vielfach angewendet. Derselbe zeichnet sich dadurch aus, dass er einen grossen Spielraum in der Belichtung gestattet und eine leichte Controle der Entwicklung ermöglicht. Man benutzt A. Pyrogalluslösung aus 1 Thl. Pyrogallussäure, 1 Thl. Glycerin und 6 Thln. Alkohol und B. Ammoniaklösung aus 1 Thl. Bromkalium, 8 Thln. Ammoniak (spec. Gew. 0,880), 8 Thln. Glycerin und 50 Thln. Wasser. Diese beiden concentrirten Lösungen sind sehr lange haltbar. Zur Entwicklung giesst man in eine Tasse 30 ccm Wasser, setzt 1 ccm Pyrogallus- und 1 ccm Ammoniaklösung zu und legt die Emulsionsplatte hinein. Ist die Belichtung richtig, so erscheint das Bild in einigen Secunden, und die Entwicklung ist in einer Minute beendigt. Bei zu kurz belichteten Platten muss mehr von der Ammoniaklösung zugesetzt werden. Erscheint das Bild infolge zu langer Exposition plötzlich, so muss man den Entwickler rasch abgiessen, dafür Wasser in die Tasse giessen und ein wenig Pyrogalluslösung zusetzen, welche mit den Resten des zurückgebliebenen Ammoniaks die Platte genügend entwickelt. Das Glycerin wirkt jedenfalls nur physikalisch. Der Glycerin-Pyrogallus-Entwickler wirkt so gut, dass ich ihn warm empfehlen kann. Bei dem Blutlaugensalz-Entwickler von Henderson wird dem gewöhnlichen alkalischen Pyrogallus-Entwickler ungefähr das halbe Volum einer gesättigten Lösung von gelbem Blutlaugensalz hinzugefügt. Nach H. W. Vogel arbeitet dieser Entwickler zu ungleichmässig, als dass er befürwortet werden könnte. (Pol. Journ. **238**. 57. Oct.)

Zur Kenntniss der Eisenoxalate und einiger ihrer Doppelsalze,

von

Dr. J. M. Eder und E. Valenta.

(Schluss.)

V. *Normales Ammonium-Ferridoxalat*, $Fe_2(C_2O_4)_6 \cdot (NH_4)_6 + 8H_2O$. Aehnlich wie das entsprechende Kalium- oder Natriumdoppelsalz hergestellt. Es krystallisirt in hellgrünen luftbeständigen Krystallen, welche nicht leicht in solcher Grösse wie das Natronsalz darzustellen sind.

	Berechnet.	Gefunden. a.	b.	c.
2Fe	12,55 p. c.	13,20	13,28	12,84
$6(C_2O_4)$ . . .	59,19 „	59,07	60,31	59,20
Gesammter H	4,47 „	4,37	4,41	—

Die bei der Verbrennungsanalyse gefundene Gesammtwassermenge (aus NH_4 und H_2O) betrug 39,36 p. c., was auf unsere Formel mit 8 Mol. H_2O stimmt. Dagegen würde ein Salz mit 6 Mol. Wasser beim Verbrennen 37,59 p. c. geben.

Rammelsberg stellte für das Salz eine Formel mit 6 Mol. Wasser auf. Nach Bussy soll es gar kein Krystallwasser enthalten, was unbedingt unrichtig ist. Nach unseren Analysen krystallisirt es mit 8 Mol. Wasser.

Bei 100° C. verliert das Salz 12,47 p. c. Wasser, das sind 6 Mol. Bei 160—170° C. zersetzt es sich unter Bräunung, indem Wasser, Ammoniak und Kohlensäure entweichen und Eisenoxyd entsteht. Das Ammonium-Doppelsalz ist also das sich in der Hitze am leichtesten zersetzende Ferrid-Doppelsalz.

Die Dichte des Salzes bei 17,5° C. ist 1,7785.

1 Theil des Salzes erfordert bei

0° C.	2,34	Theile Wasser zu seiner Lösung.
17	2,10	
35	0,92	
45	0,82	
55	0,56	
80	0,47	
100	0,29	

VI. *Ferrooxalat.* Dieses Salz ist selbst in feuchtem Zustande licht und luftbeständig. Mit Lösungen von Alkalioxalaten befeuchtet, oxydirt es sich enorm rasch; eine Lösung von Oxalsäure beschleunigt wohl ebenfalls die Oxydation, aber in ausserordentlich geringem Grade. 1 Theil des Salzes löst sich in ungefähr 5000 Theilen Wasser von 15° C.

Es ist schon lange bekannt, dass eine Lösung von Ferridoxalat ein gutes Lösungsmittel für Ferrooxalat ist. Nach unseren Bestimmungen löst sich 1 Theil Ferrooxalat bei 15° C. schon in 29 Theilen einer 14procentigen Ferridoxalat-Lösung. Die Menge des gelösten Ferrooxalates neben dem Ferridoxalat wurde nach jener Methode, welche der eine von uns in den Sitzungsberichten der Academie veröffentlicht hatte, bestimmt. (Sitzungsber. d. k. Acad. d. Wiss. Wien 1880. **81.** Januarheft.)

Um gute Krystalle von Ferrooxalat zu erhalten, ist es am besten, eine ziemlich concentrirte Lösung von Ferridoxalat oder ein Gemisch von gleichen Molekülen Eisenchlorid und Ammoniumoxalat bei sehr schwachem Lichtzutritt

und ruhigem Stehen der allmäligen Reduction durch mehrere Monate zu überlassen. Weil sich in diesem Falle das entstehende Ferrooxalat in dem überschüssigen Ferridoxalat löst und durch die schwache Lichtwirkung langsam ausscheidet, so erhält man das Salz in ziemlich grossen Krystallen. Gemenge von Eisenchlorid und Oxalsäure geben im Lichte ebenfalls Ferrooxalat, aber in Form von kleinen Körnern.

Mit den Oxalaten der Alkalien bildet das Ferrooxalat folgende lösliche Doppelsalze:

VII. *Kalium-Ferrooxalat*, $Fe(C_2O_4)_2.K_2+H_2O$. Bildet sich beim Digeriren von Ferrooxalat mit einer Kaliumoxalat-Lösung oder beim Vermischen von Eisenvitriol, Eisenchlorür oder sonstigen Ferrosalzen mit überschüssigem Kaliumoxalat; die Lösung des Salzes ist tief roth.

Zur Darstellung des Salzes wird Ferrooxalat mit einer Kaliumoxalat-Lösnng im Kohlensäurestrome gekocht und die filtrirte Lösung (unter möglichst vollständigem Ausschluss von Luft) allmälig erkalten gelassen. Häufig scheidet sich zuerst eine dichte, harte, gelbe, krystallinische Kruste des Doppelsalzes ab, welche nicht ganz rein, sondern meistens mit Ferrooxalat verunreinigt ist. Nach dem Abgiessen der Lösung und ruhigem Stehen scheidet sich das reine Doppelsalz in kleinen, glänzenden, durchsichtigen Krystallen von goldgelber Farbe ab. Das krystallisirte Salz muss rasch zwischen Papier abgepresst werden, da es sich sonst oxydirt. Getrocknet ist es merkwürdiger Weise ziemlich luftbeständig und oxydirt sich fast gar nicht, während es in feuchtem Zustande begierig Sauerstoff aufnimmt.

Souchay und Lenssen, welche das Doppelsalz zuerst darstellten (Ann. Chem. Pharm. 1857. **105**. 255), fällten die Lösung desselben mit Alkohol als Oeltropfen, welche zu einer Krystallmasse erstarren. Da die durch Kochen von Ferrooxalat mit Kaliumoxalat dargestellte Lösung neben dem Doppelsalz immer noch überschüssiges Kaliumoxalat enthält, so resultirt hierbei häufig ein unreines Product, indem auch das Kaliumoxalat durch Alkohol gefällt wird.

Die Analyse unseres Salzes ergab:

	Berechnet.	Gefunden. Aus wässeriger Lösung krystallisirt. a	b	Mit Alkohol gefällt. c
Fe	17,36	16,97	—	16,32
$2(C_2O_4)$ . . .	53,61	53,86	53,68	54,86
2K	23,76	23,76	—	—
H_2O	5,48	5,65	—	6,12

Die sub a und b angeführten analytischen Befunde beziehen sich auf das reine krystallisirte Doppelsalz, jene sub c auf das oben erwähnte, mit Alkohol gefällte Salz, welches augenscheinlich Kaliumoxalat enthielt. Souchay und Lenssen fanden 2 Mol. Krystallwasser, wir nur 1 Mol.

Beim Uebergiessen mit Wasser spaltet sich das Salz partiell. Es scheidet sich eine grosse Menge Ferrooxalat unlöslich aus, während ein Theil des Doppelsalzes neben dem abgespaltenen Kaliumoxalat in Lösung bleibt. Das Doppelsalz löst sich nur in kaliumoxalathaltigem Wasser ohne Zersetzung auf. Je verdünnter die Lösung des Kalium-Ferrooxalates ist, desto leichter spaltet es sich, beziehungsweise desto mehr Kaliumoxalat muss man zusetzen, um eine völlige Lösung zu erzielen.

Verdünnt man eine durch längeres Kochen von Kaliumoxalat mit Ferro-

oxalat hergestellte Lösung des Doppelsalzes nach dem Erkalten und Filtriren mit dem 2fachen Volumen Wasser, so wird allmälig beim ruhigen Stehen körniges Ferrooxalat ausgeschieden.

Dadurch, dass das Kalium-Ferrooxalat nur dann ganz unzersetzt in Lösung bleibt, wenn überschüssiges Kaliumoxalat vorhanden ist, erklärt sich folgende Thatsache. Mischt man eine Lösung von Eisenvitriol mit einer zur Bildung des Doppelsalzes gerade hinreichenden Menge von Kaliumoxalat, so bildet sich ein beträchtlicher Niederschlag von Ferrooxalat. Bei erhöhter Temperatur genügt eine kleinere Menge von Kaliumoxalat, das Salz in völliger Lösung zu erhalten, als bei niedriger Temperatur.

Das Ferrooxalat löst sich in kalter Kaliumoxalat-Lösung langsam und in geringer Menge, in der Hitze aber rasch und reichlich, lässt jedoch beim Erkalten wieder einen Theil des Ferrooxalates fallen. Weitere Details zeigt folgende Tabelle.

Eine 1procentige Lösung von krystallisirtem Kaliumoxalat löst in der Siedehitze 0,13 p. c. Ferrooxalat; dieselbe enthält nach dem Erkalten 0,12 p. c. Ferrooxalat.

Eine 20procentige Lösung von krystallisirtem Kaliumoxalat löst in der Siedehitze 6,72 p. c. Ferrooxalat; dieselbe enthält nach dem Erkalten 4,90 p. c. Ferrooxalat.

Eine 40procentige Lösung von krystallisirtem Kaliumoxalat löst in der Siedehitze 12,62 p. c. Ferrooxalat; dieselbe enthält nach dem Erkalten 9,37 p. c. Ferrooxalat.

In der 40procentigen Kaliumoxalat-Lösung ist nach dem Erkalten ungefähr 1 Theil Kalium-Ferrooxalat in 4 Theilen Wasser gelöst.

Eine Lösung von saurem Kaliumoxalat vermag viel weniger Ferrooxalat zu lösen, als das neutrale Salz.

Aus einer wässerigen Lösung des Kalium-Ferrooxalates wird durch Mineralsäuren oder stärkere organische Säuren, wie Oxalsäure, Essigsäure, das Ferrooxalat theilweise ausgefällt, was sich aus dessen geringer Löslichkeit in Kaliumdioxalat-Lösung erklärt.

Borax fällt die Lösung des Kalium-Ferrooxalates nicht, wohl aber wird durch Natriumphosphat oder Alkalicarbonate das Eisen gefällt.

Die Lösung des Doppelsalzes oxydirt sich an der Luft rasch und scheidet, wenn sie nicht sauer war, ein Gemenge von oxalsäurehaltigem Ferrihydroxyd (basischem Ferridoxalat?) aus; sie färbt sich dabei grün und enthält Kalium-Ferridoxalat.

Ueber die hervorragenden reducirenden Eigenschaften des Kalium-Ferrooxalates wurde schon früher berichtet. (Sitzungsber. d. Acad. d. Wiss. Wien 1880. **81**. Januarheft).

VIII. *Ammonium-Ferrooxalat*, $Fe(C_2O_4)_2.(NH_4)_2+3H_2O$. Beim Kochen von Ammoniumoxalat mit Ferrooxalat im Kohlensäurestrome bildet sich eine dunkelrothe Lösung, welche beim Erkalten zuerst Ammoniumoxalat, dann ein gelbes Salzgemenge, welches variable Mengen von Ferrooxalat enthält, ausscheidet. Schliesslich scheiden sich goldgelbe, glänzende, kleine Krystalle aus, welche das reine Doppelsalz sind, aber nur in kleiner Menge erhalten werden, und mit der Pincette ausgelesen werden müssen.

	Berechnet.	Gefunden.
Fe . . .	17,39 p. c.	16,88
$2C_2O_4$ . .	54,66 „	55,61
$2NH_4$ . .	11,18 „	—
$3H_2O$ . .	16,77 „	16,33

Bei dieser Analyse ist der Eisengehalt etwas niedrig, der Oxalsäuregehalt zu hoch gefunden worden, weil wahrscheinlich unserem Salze noch etwas Ammoniumoxalat beigemengt war.

Dieses neue Doppelsalz ist dem Kaliumsalz genau analog. Es verhält sich auch dem letzteren ähnlich und ist in feuchtem Zustande noch leichter veränderlich.

Das Ammoniumoxalat vermag in der Hitze ungefähr so viel Ferrooxalat aufzulösen, als das Kaliumoxalat, und enthält noch nach dem Erkalten ziemlich viel in Lösung. Dies zeigt folgende kleine Tabelle:

Eine 1procentige Lösung von krystallisirtem Ammoniumoxalat löst in der Siedehitze 0,19 p. c. Ferrooxalat; dieselbe enthält nach dem Erkalten 0,14 p. c. Ferrooxalat.

Eine 20procentige Lösung von krystallisirtem Ammoniumoxalat löst in der Siedehitze 7,30 p. c. Ferrooxalat; dieselbe enthält nach dem Erkalten 4,90 p. c. Ferrooxalat.

Eine 30procentige Lösung von krystallisirtem Ammoniumoxalat löst in der Siedehitze 11,93 p. c. Ferrooxalat; dieselbe enthält nach dem Erkalten 3,52 p. c. Ferrooxalat.

Das krystallisirte Ammonium-Ferrooxalat spaltet sich beim Uebergiessen mit Wasser partiell in Ammoniumoxalat und unlösliches Ferrooxalat. Es verhält sich also in dieser Beziehung ähnlich wie das Kaliumsalz. Durch Ammoniumphosphat wird aber die Lösung nicht gefällt.

IX. *Natrium-Ferrooxalat.* In einer heissen Lösung von Natriumoxalat löst sich Ferrooxalat mit goldgelber Farbe auf, indem sich offenbar ein dem entsprechenden Kalium- oder Ammoniumsalz ähnliches Doppelsalz bildet. Das Natriumoxalat besitzt aber ein geringeres Lösungsvermögen für Ferrooxalat. Beim Erkalten scheidet sich viel Natriumoxalat aus, und zwar immerfort in solcher Weise, dass es bis jetzt nicht möglich war, ein gut krystallisirendes Doppelsalz zu erhalten.

Ueber das Lösungsvermögen einer Natriumoxalat-Lösung für Ferrooxalat giebt nachstehende Tabelle Aufschluss.

Eine 1procentige Lösung von krystallisirtem Natriumoxalat löst in der Siedehitze 0,16 p. c. Ferrooxalat; dieselbe enthält nach dem Erkalten 0,13 p. c. Ferrooxalat.

Eine 5procentige Lösung von krystallisirtem Natriumoxalat löst in der Siedehitze 0,88 p. c. Ferrooxalat; dieselbe enthält nach dem Erkalten 0,52 p. c. Ferrooxalat.

Eine 10procentige Lösung von krystallisirtem Natriumoxalat löst in der Siedehitze 2,18 p. c. Ferrooxalat; dieselbe enthält nach dem Erkalten 0,89 p. c. Ferrooxalat.

Die geringe Löslichkeit des Natriumoxalates in Wasser setzt einer weiteren Steigerung der Concentration Grenzen.

Ueber das Verhalten der hier beschriebenen Eisenoxalate und deren Doppelsalze verweisen wir auf die Abhandlung (S. 795): „Ueber die Zersetzung des Eisenchlorides und einiger organischen Ferridoxalate im Lichte.“ (Wiener Sitzungsber. **82**. 2. Abth. October. Sep.-Abdr. vom Vf. mitgetheilt, Wien, Technische Hochschule, Laboratorium des Prof. Dr. J. J. Pohl.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber das Ericin, einen neuen Farbstoff aus Pappelholz etc. Unter dem Namen Ericin wird sowohl aus dem jungen Holze der verschiedenen Pappelarten, als auch aus dem holzigen Theil des Heidekrautes ein feiner, goldgelber Farbstoff gewonnen, der seinen Namen augenscheinlich von letzterem (Erica vulg.) erhalten hat. Junge Zweige und Schösslinge der Pappel werden abgeschnitten, zerstossen und zerrieben und dann in Alaunwasser gekocht. (10 Pfund Holz auf 1 Pfund gepulverten Alaun in circa 14 Liter Wasser.) Die Flüssigkeit wird 20 Min. bis 1 Stunde lang gekocht und dann filtrirt. Beim Abkühlen wird sie dick und klärt sich, indem sie einen graugelben Bodensatz von harziger Beschaffenheit bildet. Wenn hinreichend klar geworden, wird die Flüssigkeit wiederum filtrirt und dann 3—4 Tage lang der Luft ausgesetzt, je nachdem das Wetter und die Beschaffenheit der Atmosphäre es erlaubt. Sie oxydirt schnell unter der Einwirkung von Licht und Luft und nimmt dann einen reichen gelben Ton an. In diesem Zustande kann man die Flüssigkeit benutzen und Fabricate aller Art durch Einweichen in beliebigen Schattirungen gelb färben. Zu gelben und orangegelben Schattirungen braucht sie keinen Zusatz; mit Berliner Blau gemischt, giebt sie grün; mit Eichenrinde wird sie braun und lohfarbig; mit Cochenille u. s. w. erhält man Orange- und Scharlach-Schattirungen. Man kann auch den Farbstoff sich niederschlagen lassen und erhält so eine feine und vollkommen unschädliche gelbe Körperfarbe für Tapeten und dergl. Zwecke. (Der Techniker, Pol. Not. **35.** 286. Mitte Sept.)

Patente: J. Athenstädt, Bad Essen. *Darstellung von essigmilchsaurer und essigcitronensaurer Thonerde.* Eindampfen der entsprechend gemischten Salzlösungen. Auf 5 Thle. zweidrittelessigsaurer Thonerde sind etwa 4 Thle. Milchsäure von 1,20 spec. Gew. oder $2^1/_2$ Thle. Citronensäure erforderlich. (D. P. 10488. 6. Jan. 1880.) — N. Basset, Paris. *Fabrication von Ammoniak und dessen Salzen.* Holzkohle oder Coaks werden mit Borsäure oder Boraxlösung getränkt, getrocknet, mit Basen oder Carbonaten gemischt und zum Glühen erhitzt; dann wird ein Strom Stickstoff (Luft oder Verbrennungsluft) darüber geleitet zur Bildung von Nitriden und zuletzt ein Dampfstrom darüber geleitet. Der Wasserdampf setzt sich mit den Nitriden um und bildet Ammoniak. (E. P. 4338. 24. Oct. 1879.)

Inhalt: Amato, D., und A. Capparelli, Taxus baccata 820. — Athenstädt, J., Darstellung von essigmilchsaurer und essigchromsaurer Thonerde 832. — Basset, N., Fabrication von Ammoniak 832. — Beyer, E., Derivate der Isophtalsäure 818. — Boettinger, C., Darstellungsmethode der α-Oxyuvitinsäure 819. — Böttinger, E., Bildungsweise der Uvinsäure (Pyrotritarsäure) 818. — Brückner, A., Oxydation stickstoffhaltiger methylirter Benzolabkömmlinge 818. — Burg, O., Picen 819. — Cech, C. O., Farbstoff des Rubus Chamaemorus 820; Kaffeeöl 821; Zersetzungsprocess in faulenden Hühnereiern 821. — Duclaux, Fermente der Eiweisskörper 820. — Eder, J. M., Entwickler für Bromsilbertrockenplatten 827. — Eder, J. M., und E. Valenta, Eisenoxalate 828. — Fiedler, Beeinflussung der Absorption von Phosphorsäure und Kali durch Chilisalpeter 821. — Fileti, M., Neues Cumophenol 818. — Fischer, E., Scheidung und Bestimmung des Arsens 825. — Geissler, E., Phosphorsäure im Bier 824. — Gottwald, E., Filtration von Eiweisslösungen durch thierische Membranen 832: Quantitative Analyse der Eiweissstoffe des Nierengewebes 823. — Graebe, C., Reactionsfähigkeit der Naphtole 820. — Griess, P., β-Naphtoldisulfosäuren und Dioxynaphtalindisulfosäure 820. — Hesse, O., Beziehungen des Echitamins zu dem Ditaïn 820; Calycin 820. — Hirsch, A., Chinonchlorimid und ähnliche Substanzen 818. — Hüfner, G., Physikalische Chemie des Blutes 823. — Kelbe, W.. Neues Cymol 817. — Koelle, G., Naphtolderivate 819. — König, A., Quantitative Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure 825. — Koninck, L. L. de, Bromlösung als Reagens 824. — Latschinoff, Cholsäure 823. — Leeds, A., und E. Everhart, Einwirkung von Wasser und von Silberoxyd auf Benzolhexachlorid und Naphtalintetrachlorid 817. — Lunge, G., Bestimmung des Schwefels in Schwefelkiesen 824. — Lux, F., Flavescin, ein neuer Indicator 823. — Magerstein, V. Th., Einfluss des Kalis auf die Bildung der Reservestoffe in den Pflanzen 821. — Maissen, P., Darstellung der Camphersäure und ihres Anhydrids 819. — Meyer, Ad., Düngung mit Kalisalzen 822. — Mazzara, G., Paraäthylmethylphenol 818; Dibenzylentetrabromparadimethylphenylamin 819. — Michael, A., Monoäthylphtalat 818. — Morrell, T., Bestimmung des Kalis mittels Platinchlorid 826. — Morton, H., Verschiebung der Absorptionsbanden des Purpurins in Alaunlösung 820. — Morton, H., und W. Geyer, Neue Sulfosäure des Phenanthrens 820. — Nevile, R. H. C., und A. Winther, Aromatische Amidosulfosäuren 817. — Nietzki, R., Biebericher Scharlach 819. — Ossikovszky, J., Schwefelarsen als Gift 826. — Paterno, E., und F. Canzoneri, Derivate des natürlichen und synthetischen Thymols 818. — Peitzsch, B., W. Rohn und P. Wagner, Gewichtsanalytische Methode der Phosphorsäurebestimmung 825. — Post, J., Einwirkung von Schwefelsäure auf substituirte Nitro- und Amidobenzole 817. — Raabe, A., Gerbsäure der Ratanhiawurzel 818. — Reichardt, E., Arsen, Blei, Kupfer im Harn 826. — Schiff, H., Acethylderivate des Aesculins und Aesculetins 820. — Schiff, R. und P. Maissen, Constitution der Camphergruppe 819. — Schwartz, R., Tabaksinfusbacterien 821. — Seelheim, F., Bestimmung der Durchlässigkeit des Bodens 821. — Selmi, F., Phosphor im Harn 824. — Siemens, Wirkung des elektrischen Lichts auf die Vegetation 821. — Spica, P., Sulfosäuren des Cymols 817; Cumophenole 818; Thymolglykolsäuren 818. — Stebbins, J., Substituirte Totylverbindungen 817; Einwirkung von Bromanil auf secundäre und tertiäre Monamine 819. — Streiff, J., α- und β-Naphtylphenilamin 819. — Thomsen, J., Constitution des Benzols 817. — Toennis, P., Einwirkung von salpetriger Säure auf Anethol 819. — Wagner, A., Schiesspulveranalyse 824. — Wanklyn, J. A. und W. J. Cooper, Oxydationsproducte der Wolle 820. — Zimmermann, J., Azoverbindungen des Paramonoamidodiphenyls 819; Derivate des Paramidodiphenils (Xenylamins) 819.

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

REGISTER.

Dritte Folge. Elfter Jahrgang. 1880.

I. Autoren-Register.

Aarland, G., Gewinnung von Schwefel 800.
Abadie, Aug., Leim für die Papierfabrication 221.
Abney, W., Präparation der Gelatine-Emulsion 120. — Wiedergewinnung des Silbers aus Emulsionen 527.
Actiengesellschaft Croix, Darst. von kohlensauren Alkalien mittels Trimethylamin 187. — Darst. von kohlens. Alkalien 464. — Bereitung der Blausäure 480.
Adam, P., s. E. Grimaux.
Adamkiewicz, A., Schicksal des Ammoniaks im gesunden und die Quelle des Zuckers und das Verh. des Ammoniaks im diabetischen Menschen 236.
Adelswärd, G., Darst. von $Mg(HO)_2$ 800.
Adlerskron, B. v., s. C. Graebe.
Ador, E., Isophtalophenon 293.
Ador, E., u. A. Rillet, Derivate der drei Toluylsäuren 130.
Albertoni, P., Peptone 604. — Jaborandi 759.
Alexejeff, P., Azoverb. 757.
Alexejeff, W., Molecular-Spannung an der Grenze zweier Flüssigkeiten 4. — Wärmeerscheinungen beim Auflösen gesättigter Alkohole in Wasser u. umgek. 20. — Einw. v. Chlorwasserstoff auf Campher 630.
Alisch, H., Säureheber 464.
Allary, E., s. J. Pellieux.
Allen, A., Stickstoff im Stahl 119. — Behandlung von schweflige Säure enthaltenden Gasen 384. — Unterscheidung von Benzin u. Benzol 655.
Allen, O. D., u. W. J. Comstock, Bastnäsit u. Thysonit von Colorado 396.
Allihn, F., Verzuckerungsprocess 500.
Amato, D., u. A. Capparelli, Taxus baccata 820.
Amato, D., u. P. Figuera, Gasanalyse 170.
Amthor, Terpenylsäure-Lacton 393.
Analysen von Zuckerrohr und Producten daraus 88.
Andeer, J., Resorcin als Desinfectionsmittel 535.
Andiron, A., u. G. Wegelin, Darst. schwarzer Farbstoffe 800.
Andre, E., Entphosphorung des Eisens beim Hohofenbetriebe 480.
Andreae, H., Nitroortho- und Nitroparazophenetole 247.
Andreasch, R., Spaltung des Nitrosulfhydantoins mit Basen 262. — Zersetzung des ameisensauren Ammonium in höherer Temperatur 227. — Eine der Thioglykolsäure eigenthümliche Eisenreaction 227. — Zersetzung des Sulfhydantoin durch Barythydrat 227. — Synthese des Sulfhydantoins 500. — Carbamidsulfonessigsäure 500.
Andrée, Ad., Studien über den Farbstoff der Wein- u. Heidelbeeren 251.
Andreoni, G., Citronensäure 597.
Andrews, L. W., Aethylenjodopikrat 227.
Annuschat, A., Bleiausscheidung durch den Harn 38.
Anrep, B. von, physiologische Wirkung des Cocaïns 86. — s. J. Rossbach u. Th. Weyl.
Anschütz, R., Fumar- u. Maleïnsäureäther 117. — Zersetzungsprocess der Citronensäure bei der Destillation 648. — Drehungsvermögen des Rechtsweinsäureäthers 648.
Anschütz, R., u. W. Petri, Itaconsäureanhydrid 647.
Anschütz, R., u. A. Pictet, Herstell. der Weinsäure- u. der Traubensäureäther 487.
Anschütz, R., u. J. v. Siemenski, Phenanthrenderivate 548.
Antweiler, P. J., s. L. Claisen.
Armsby, H. P., Best. von Albuminoiden im Heu 713.
Armstrong, H. E., ungesättigte Verbindungen 227. — Camphydren 548.
Armstrong, H. E., u. W. A. Tilden, Einw. von Schwefelsäure auf die Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ 101. — Ein im leichten Harzöle vorkommendes neues Cymol 681.
Aronstein, L., u. J. M. A. Kamps, Einw. von Aethyljodid auf Jodessigsäureäthylester 325.
Arsonval, A. d', Untersuchung über die galvanischen Säulen 641.

Arx, J. v., α- u. β-Naphtylenphenylenoxyd 705.
Athenstädt, Jul., Darst. von essig-weins. Thonerde 480. — Darst. von Thonerdesalzen 832.
Atkins, Th., Leuchtgasfabrication 416.
Atkinson, R. W., Wirkung des neuen diastatischen Fermentes, Eurotin, auf Stärke 298. — Persulfocyans. Silber 342.
Atterberg, A., Vorkommen von Furfuran (Tetraphenol) 393.
Atwater, R. M., u. J. Whitale, Glasöfen 480.
Auerbach, A., Oxydationsprocesse im Thierkörper 371.
Avril, A. F., Wirkung der Knochenkohle 272.

Babo, L. v., Bildung von Wasserstoffsuperoxyd 162. — Selbstthätige Wasserquecksilberpumpe 191. — Explosionsofen 771.
Badoureau, Metallurgie des Nickels. 455.
Baeyer, Ad., Verb. der Phtalsäure mit den Phenolen. Zweite Abh. 345. — Verb. der Phtalsäure mit den Phenolen 403.
Baeyer, Ad., u. J. B. Burckhardt, Einw. von Ammoniak auf Phenolphtaleïn 346. — Einw. von schmelzendem Kali auf die Phtaleïn- u. Phtalideïnverb. 346.
Baeyer, Ad., u. O. R. Jackson, Synthese der Homologen des Hydrocarbostyrils u. des Chinolins 150. — Snythese des Methylketons eines Isomeren des Skatols 150.
Baeyer, Ad., u. A. Schillinger, Abkömmlinge des Diphenylphtalids 345.
Baeyer, Ad., u. C. Schraube, Oxydation des Tetrabromphenolphtaleïns 346.
Baker, Harry, Isomorphismus 82. 396. — Fluorverbb. des Vanadins 449. — Messungen an einem Diamantkrystalle aus Südafrika 697. — s. S. Suguira.
Balbiano, L., Amide u. Anilide der β-Oxybuttersäure 248.
Balbiano, L., u. A. Testa, Dibutyllactinsäure 792.
Balentine, W., Diazoverb. der Hydrazosulfobenzolsäure 518.
Ballerstedt, W., s. Wagner u. Co.
Balling, C. A. M., Methode der Goldscheidung durch Quartation mit Zink 41. — Entphosphorung des Roheisens 208. — Gaserzeugungsapparate 440.
Balsohn, M., Synthese des Aethylbenzols aus Aether u. Benzol 85. — s. C. Friedel.
Bamberger, E., Guanylsulfoharnstoff und einige Guanylguanidine 692.
Bandrowski, E., Acetylendicarbonsäure 52. — Propargylsäure 484.
Barbaglia, G. A., Sulfovaleraldehyd 649.
Barbaglia, G. A., u. F. Gucci, Trockene Destillation des isobutters. Calciums 646. — Einw. des Chlors auf Diisopropylketon 649.
Barbet, F., Wirkung der Knochenkohle 272.
Barbier, P., Einw. des Essigsäureanhydrides auf aromatische Aldehyde 130.
Barbieri, J., s. E. Schulze.
Bardy, Methylanilin u. Methylalkohol 24.
Barff, Schutz des Eisens gegen Rost 560.
Barth, M., Verb. der Thonerde mit Kohlensäure u. Ammoniak 545.
Barth, L., u. G. Goldschmidt, Studien über die Ellagsäure 229.
Rarth, L., u. M. Kretschy, Pikrotoxin [illegible].
Barth, L., u. M. v. Schmidt, Derivate der α-Phenoldisulfosäure 228.
Barth, L., u. J. Schreder, Einw. von schmelzendem Aetznatron auf Phenol u. die Synthese des Phloroglucins 227. — Oxydation des Resorcins zu Phloroglucin [illegible]. — Einw. von schmelzendem Aetznatron auf aromatische Säuren 228.
Basset, N., Fabr. v. Ammoniak 832.
Bates, Fr. G., s. J. Sp. Howard.
Battandies, Best. des Zuckers mit ammoniakalischer Kupferlösung 251.
Baudrimont, E., Einw. von Kaliumpermanganat auf Cyankalium 100.
Baumann, E., aromatische Producte des Thierkörpers 214. 695.
Baumann, E., u. F. Tiemann, Indigweiss- u. indoxylschwefels. Kalium 293.
Baur, A., s. R. Meyer.
Bayley, T., Colorimetrische Best. des Kupfers. 315. 769.
Béchamp, A., Albuminoide der Krystalllinse 506. — Bildung von Chloroform [illegible]
Beck, L. W,. Apparate zur Erzeugung assimilirbarer Phosphate 400.
Becke, Fr., Messungen an Krystallen von Tellursilber 631.
Becke, von der, Verseifung der Fette [illegible].
Becker, F. W. G., Porcellanofen 464.
Becker, P., s. A. Michaelis.
Bedford, s. Warnerke.
Bedson, Ph., Derivate der Phenylessigsäure 130. 248.
Behnke, J. H. C., Darst. von Thonerde u. kohlens. Alkalien 47.
Behrend, P., Einw. v. Sulphurylchlorid auf Alkohole 245.
Behrend, P., M. Märcker u. A. Morgen, Zusammenhang des spec. Gew. mit dem Stärkemehl- und Trockensubstanzgehalt der Kartoffeln 361.
Beile, A. M., Zuckergehalt des Blutes [illegible]
Beilstein, F., Dinitroparatoluidin [illegible]. — Eigensch. der Platintiegel 614.
Beilstein, F., u. L. Jawein, Werthbest. von Zink und Zinkstaub 426. — Apparat zur Werthbest. des Zinkstaubes 775.
Beilstein, F., u. A. Kurbatow, Dinitrobenzoësäure 263. — Dinitronaphtalin 294. — Constit. einiger Naphtalinderivate 424. — Untersuchung der Baku.-Naphta. 633. — Kaukas. Petroleum 810.
Beketoff, N., Einige Eigenschaften des Natriumoxydes 611.
Bell, Ch. A., Einw. von Zinkstaub auf Succinimid 394.
Bell, C. A., u. F. L. Teed, Best. der Dampfdichte im Barometervacuum 481. — Be-

stimm. der Dampfdichte im Barometervacuum. 657.
Bell, J. A., Basische Ziegel als Ofenfutter 14.
Bell, W., Gewinnung von Paraffin aus Torf. Cannelkohle, Schiefer etc. 480.
Bellamy, F., Secundäre Reaction zwischen Schwefelwasserstoff und Natriumhyposulfit 661.
Belohoubek, A., Böhm. Graphitarten 793. — Werth einiger Kunstdünger 75. — Ueber den böhmischen Thee 152. — Erkennung von Chloralhydrat 431. — Löslichkeit organischer Substanzen 466.
Bemmelen, J. M. v., Chemische Zusammensetzung einiger Oxydhydrate 626.
Bender, G., Einw. von Chlorkohlensäureäther auf Phenole 344.
Benedikt, R., Bromoxyderivate des Benzols 23. 227.
Benrath u. Franck, Thierisch geleimtes Pauspapier 368.
Berchelmann, G. A., Prüfung des Kirschwassers, 104.
Berg. H., s. P. Claesson.
Berger, Fr., Zur Kenntniss guanidinartiger Verbb. 423.
Bergeron, G., u. L. L'Hote, Nachweisung des Morphins durch physiologische Reactionen 713.
Bergmann, F., s. H. Fresenius.
Bergreen, R., Entgasung der Rüben 47.
Bering, Signirtinte 655.
Bering, G. H. E., Entbittern der Lupinen 47.
Bernbeck, C., Alumen ustum 86.
Bernhardt, W., Alkalien in Aethusa Cynapium 207.
Bernheim, G., Feuerlöschmittel 96.
Bernheimer, Röstproducte des Kaffees 549.
Bernheimer, Oscar, Organische Ferricyanverbindungen 227. — Organische Nitroprusside 280.
Bernthsen, A., Verh. des Succinimids gegen Phosphorpentachlorid 489.
Bernthsen, A., u. F. Szymanski, Neue Bildungsweisen von Diaminen 422.
Berthelot, Alkoholgährung (gegen Cochin) 9. — Bildungswärme des Ammoniaks 17. Relation zwischen der Lösungs- u. Verdünnungswärme 49. — Ueber das Kupferchlorür 49. — Ueber die Saccharosen 52. — Kupferhydrür 67. — Bildungswärme des Chloralhydrates 98. — Kupferhydrür, Antwort an Würtz 101. — Bildungswärme des Cyans 129. — Alkalische Amalgame und status nascens 129. — Constitution der alkalischen Amalgame 130. — Apparat zur Best. der Bildungswärme des Chloralhydrates 191. — Verbindungswärme der Ueberschwefelsäure 198. — Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes 199. — Chemische Stabilität unter dem Einflusse von Schallschwingungen 209. — Darst. der Ueberschwefelsäure durch Elektrolyse 210. — Bildungswärme des Chloralhydrates 210. — Einw. des Wasserstoffsuperoxyds auf Silberoxyd u. metallisches Silber 257. — Zersetzung des Kaliumpermanganats durch Wasserstoffsuperoxyd 275. — Silbertritoxyd 277. — Bildungswärme der Oxyde des Stickstoffes 321. — Einige Verb. der Halogene 337; Reciproke Verdrängungen der Halogene 338. — Stabilität des Wasserstoffsuperoxydes 340. — Vieille, Thermische Untersuchungen über das Knallquecksilber 353. — Kältemischungen aus einer Säure u. einem wasserhaltigen Salze 386. — Verbrennungswärme der wichtigsten Kohlenwasserstoffe 497. — Bildungswärme der Oxyde des Stickstoffes u. des Schwefels 513. — Chemische Masse und Bildungswärme 561. — Verdampfungswärme des Schwefelsäureanhydrids 562. — Dampfdichte des Jods 580. — Bildungswärme des Ammoniaks 580. — Bildungswärme der Oxyde des Stickstoffes 580. — Chemische Stabilität gegen Schallschwingungen 580. — Bildungswärme der Cyanwasserstoffsäure u. der Cyanide 581. — Thermische Untersuchungen über die organischen Basen 582. — Thermische Untersuchungen über die Auflösung des Chlors in Wasser 609. — Verbrennungswärme 658. — Thermische Untersuchungen über die Darst. des Chlors 658. — Thermische Untersuchungen über die basischen Salze und über den Atakamit 673. — Zur Geschichte der Aether 675. — Einfl. der Zeit bei der Bildung der Salze 737. — Bildungswärme des Chloralhydrates 737. — Zusammenhang zwischen Lösungs- u. Verdünnungswärme 737. — Kupferchlorür 737. — Wasserstoffsuperoxyd u. analoge Körper 738. — Apparate 777. — Bildungswärme des Dimethyls 803. — Bildungswärme des Haloidäther 801. — Bildungswärme des Schwefelkohlenstoff 801. — Detonator 778.
Bertina, W., Hochofen mit Gebläseluft zum Brennen von Portlandcement 240.
Bertoni, G., Umw. des Hydroxylamins 177. — Darstellung von Hydroxylamin 177.
Bertrand, Arm., Einw. von Titanchlorid, Zinnchlorid u. Antimonchlorid auf Essigsäureanhydrid 277. — Best. des activen Sauerstoffs im Barium- und Wasserstoffsuperoxyd 347. — Gefahrlose Darst. des Salpetrigsäure-Amyläthers 393. — Verb. des Titantetrachlorids mit Acetylchlorid 393. — Verb. des Titantetrachlorides mit Phosphorchlorür 547.
Bertrand, Arm., u. Finot, Bildung der Bromderivate des Aethylbromides bei der Darst. des letzteren 567. — Reaction des Antimonchlorides auf Schwefelkohlenstoff 661.
Bevan, E. J., und C. F. Cross, Chemie der Bastfaser 680.
Beyer, B., Deriv. der Isophtalsäure 818.
Biel, J., Vork. von Thenardit in Sibirien 396.
Bielecki, J., Einw. von Torf auf Phosphorite 456.

Bindschedler, R., Bildung des Safranins 207.

Bindschedler und Busch, Umwandlung des Tetramethylamidotriphenylmethans 480.

Binon, J., u. A. Grandfils, Verbesserung der Zinkhüttenprocesse 87. — Zinköfen mit senkrecht stehenden Retorten 239. — Zinkerz 464.

Binz, C., u. H. Schulz, Chemische Ursache der Giftigkeit des Arsens 39.

Bird, M., Ersatzmittel für Leder 496.

Birnbaum, K., u. J. Gaier, Einw. von Jod auf die Silbersalze einiger zweibasischer Säuren der Fettreihe 567.

Birnbaum, K., u. G. Lurie, Einw. von Resorcin auf Harnstoff 689.

Birnbaum, K., und C. Wittich, Verh. der wasserfreien alkalischen Erden gegen Schwefligsäureanhydrid 341.

Bischof, A., s. C. Liebermann.

Bischoff, C. A., s. M. Conrad.

Bischof, G., Conservirung der Butter 496.

Bischof, O., s. O. Wallach.

Bitter, W., Apparat für Laboratorien und Apotheken 432.

Bizio, G., Aufnahme und physiologischer Zustand des Kupfers im thierischen Organismus 745.

Blanchard, V., Chlorkalk-Goldbad 810.

Bleunard, Spaltungsproducte der Eiweisskörper 297. — Const. des Hirschhorns 36. — Legumin 450.

Blunt, Th. P., s. A. Downes.

Bodenbender, H., u. E. Ihlée, Stickstoff der Melassen u. Zuckerkalk 530.

Böckel, H., s. Rob. Müller.

Boecking, Ed., Zwei neue Synthesen der Aethylmethyloxyessigsäure 646.

Bödecker, Nachweis von Albumin im Harn 426.

Böhm, Jos., Druckkräfte in Stammorganen 107. — Function der vegetabilischen Gefässe 120. 140. 153.

Boehm, Rudolf, Verhalten des Glykogens und der Milchsäure im Muskelfleische 745.

Böhme, Versuche über Festigkeit des Cements 240.

Boeke, T. D., Nachweisung und Best. des Arsens 374.

Bötsch, K., Zur Kenntniss der Saligeninderivate 630. — Verhalten einiger Harze beim Erhitzen derselben über Zinkstaub 631.

Böttger, R., Bildung von Wasserstoffsuperoxyd 162. — Höchst empfindliche Reaction auf Mangan 249. — Auftreten von Ozon beim Verdampfen versch. Flüssigkeiten 275. — Verh. des Zinnchlorürs zu chlorsaurem Kali 276. — Empfindliche Methode der Albuminnachweisung im Harn 315. — Braunstein als Ozonüberträger 351. — Nachweis des Cyankaliums 655. — Ueber das von Himly empfohlene Verfahren, geölten Weizen von nicht geöltem zu unterscheiden 718. — Einfache Methode zur schnellen Nachweisung des Bleies und Kupfers in Gläsern u. Emaillen 719. — Reductionsvermögen des Dextrins 719. — Neues Reagens auf Ozon 719. — Ueber ein neues Mittel zur directen flammenl[illegible] Entzündung des Steinkohlenleuchtgases 719. — Neue Gewinnungsweise von fein zertheiltem Antimon in Gestalt eines zarten schwarzsammtnen Pulvers 719. — Verbereitung des Terpentinöls zum Bleichen verschiedener Stoffe 752. — Nachweis von Mutterkorn im Mehl 768. — Wiedergewinnung des Goldes und der Vergoldungsflüssigkeiten 783. — Orangerother Farbstoff 783. — Kupferoxyferrocyanür [illegible]

Böttinger, C., Diamidotriphenylmethan 4[illegible] — Mesoxalsäure 484. — Phlobaphen [illegible] — α - Oxyuvitinsäure 819. — Uvinsäure 818. — Glyoxylsäure 791.

Bogomoletz, J., Einw. von Zinkmethyl auf Chloracetyle verschied. Chlorirungsstufen 596.

Bôkay, A., Chemie der Sputa 152.

Bolton, H. C., Einw. organischer Säuren auf Mineralien 374.

Bong, E. G., Reduction von Alkali- u. Erdsulfaten 400.

Bong, G., Rückstände von der Fabrication der Schieferöle 715.

Borchers, Untersuchung v. Schmierölen [illegible]

Borg, E. A., u. L. Thiercelin, Verarbeitung von Safran 16.

Bornträger, A., Urochloralsäure 520. — Uebergang des Morphins in den Harn 6[illegible] — Chininharne 696.

Bornträger, H., Schneller Nachweis der Al[illegible] in Elixiren, in Liqueuren und im Bier 316.

Borsche, G., Continuirliche Darstellung von Brom 496.

Bouchardat, G., Einw. der Wasserstoffsäuren auf Isopren 113. — Umw. von Amylen u. Valerylen in Cymol u. Benzolkohlenwasserstoffe 565.

Bouchut, Verdauungsferment des Feigenbaumes 599.

Bourcart, R., Einw. von Ammoniak auf Anthrachinonsulfosäure 295.

Bourgau, O., Reinigung des Kesselspeisewassers mittels Schwefelbarium 352.

Bourgeois, s. Verneuil.

Bourgoin, E., Elektrolyse der Malonsäure [illegible] — Darst. der Malonsäure 483. — Einw. von Brom auf Malonsäure 596.

Boussingault, Bariumsuperoxyd 545. — Rasche Alkoholgährung 693. — Zuckerartige Substanz in den Kaffeefrüchten 809.

Boutroux, L., Neue Gährung des Traubenzuckers 600.

Bowie, H. C., Eiweissbedarf eines Arbeiters 452.

Braham, Ph., Schwefels. Silberoxyd 756. — Einw. von H_2SO_4 und Spur HNO_3 auf Hg 756.

Brasson, J., s. Leo Vignan.

Braun, O., Kühlen und Erwärmen von Gas[illegible] 464.

Braunlechner, Aug., Beiträge zur Zinktitration 187.
Bredt, J., Constit. der Lactone 292.
Bredt, J., u. R. Fittig, Brenzterebinsäure 115.
Brejcha, M., physikalische Veränderungen des Malzes beim Brauen 106.
Bremer, G. J. W., Spaltung der inactiven Apfelsäure 262.
Bréon, R., Trennung der Mineralien 280.
Breuer, A., u. Th. Lincke, Verh. von Benzoyl- und Acetylcarbonat bei Oxydationen 345.
Breuer, A., u. Th. Zincke, Derivate d. Chinons aus dem Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{12}$ 294.
Brieger, L., Physiologisches Verh. des Brenzkatechins, Hydrochinons u. Resorcins 372. — Kynurensäure 451. — Flüchtige Phenole im menschlichen Körper 451.
Briem, H., Ansäuren alkalischer Maischen 328.
Broockmann, K., und L. Polstorff, Oxymorphin 134; Einw. von Kaliumpermanganat auf Morphin 134. — Einw. des atmosphärischen Sauerstoffes auf Morphin 134; Methylmorphinhydroxyd 134.
Brown, F. D., fractionirte Destillation 82. — Methoden der fractionirten Destillation 274.
Brown, H. T., u. J. Heron, zur Geschichte der Stärke u. der Verwandlungen derselben 85. — Umwandlungsproducte der Stärke 106. — Hydrolytische Wirkungen des Pankreas u. des Dünndarms 746.
Brown, P. St., Gewinnung von schwefels. Ammon 47.
Brown, R., Neutralisirung von Phosphor im Stahl 86.
Brown, Th. M., Best. des Siliciums im Eisen u. Stahl 374.
Broz, L., s. N. Stenzel.
Bruère, Umwandlung des Terebenten in Cymol 548.
Brückner, A., Oxyd. N-haltiger methylirter Benzolabkömmlinge 818.
Brügelmann, G., Alkalische Erden und das Zinkoxyd 545.
Brühl, J. W., Beziehungen zw. den physikal. Eigenschaften organischer Körper u. der chemischen Constitution 17. — Chemische Constitution organischer Körper 129. — Physikalische Eigensch. der Körper und ihre chemische Constitution 481. — Chem. Constitution organischer Körper 481. 580. — Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften organischer Körper und der chem. Constitution 657.
Brünig, s. Meister.
Brünjes, J., s. G. Borsche.
Brumlen, L., Fabrication von Bleiweiss 176.
Brunck, H., u. C. Graebe, Einw. von Aetznatron auf Gusseisen 356.
Brunnemann, C., Azoxysulfobenzolsäure 517.
Brunner, Best. der assimilirbaren Phosphorsäure nach Petermann 373.
Brunner, C., s. C. Jenhofer.
Brush, G. J., u. Edw. S. Dana, Krystallisirter Danburit von Russel 697.
Brynych, J., Rauminhalt der Hefezellen als Factor der natürlichen Degeneration 407.
Bücking, Krystallform des Glykosamins 395.
Büssing, H., Fällen von Bleiweiss 496.
Buisine, A., s. E. Duvillier.
Bunge, B., Wirkung des Cyans auf den thierischen Organismus 453.
Bunge, N. A., Chemische Natur der Rübengallerte 106.
Burckhardt, J. B., s. Ad. Baeyer.
Burg, v. d., Löslichkeit des Morphins in Chloroform 366.
Burg, O., Picen 819.
Burgemeister, A., Einführung von Salpetersäure in Bleikammern 446.
Buri, E., Mineralwasser von Niederbronn im Unterelsass 794.
Busch, s. Bindschedler.
Busch, C., Verh. des Succinimidchlorides gegen Phosphorpentachlorid und Zinkstaub 489.
Butleroff, A., Polyverbb. in der Mineralchemie 660.

Cahours, A., u. E. Demarçay, Fettsäuren aus Fetten 115.
Cahours, A., u. A. Etard, Neue Derivate des Nicotins 229. — Bromderivat des Nicotins 570.
Cailletet, L., Verwendung der metallurgischen Ofengase 92. — Compression von Gasgemengen 145.
Calm, A., und C. Heumann, Substitutionsderivate des Azobenzols 501.
Campani, G., u. D. Bizzarri, Hippursäure-Butyläther 792.
Candolle, C. de, u. R. Pictet, Wirkung lang fortgesetzter intensiver Kälte auf die Keimfähigkeit der Samen 216.
Cannizzaro, St., Untersuchung von vier Turiner Wässern 327.
Cannizzaro, St., u. G. Carnelutti, Derivate des Santonins 708.
Cantoni, G., Constit. der Flüssigkeiten 209.
Canzoneri, F., s. E. Paternò.
Capparelli, A., s. D. Arnato.
Capranica, St., Neue Guanidinreactionen 616.
Carey, E., H. Gaskell, u. F. Hurter, Reinigung v. Alkalilösungen 496.
Carnelley, Th., Bedingungen, welche zur Erhaltung des flüssigen Zustandes der Materie nothwendig sind 641.
Carnelley, T., u. W. C. Williams, Schmelzpunkte u. Siedepunkte einiger unorganischer Substanzen 339.
Carnelutti, G., Aethylnaphtalin 705. — s. S. Cannizzaro.
Carnelutti, G., u. R. Nasini, Alkannin 708.
Caro, Werth der gesammten Theerfarbenproduction 88.
Caro, H., s. C. Graebe.
Carpentin, Best. der freien Fettsäure in Oelen 553.
Carty, Will. Fitz-Charl Mac, s. Jul. Pfeiffer.
Cassamajor, P., Ausdehnung des Wassers durch die Wärme 290.

Cawley, J., s. Th. Griffiths.
Cazeneuve, P., Einfluss des Phosphors auf die Harnausscheidung 73. — Milchsäuregährung im Harn 265.
Cazeneuve, P., u. Imbert, Neue wasserhaltige Verb. von Chloral u. Campher 692.
Cech, C. O., Versuche mit Salicylsäure und Borsäure bei der Schlaffsucht der Seidenraupen 696. — Oenochemische Untersuchung russischer Weine 748. — Kaffeeöl 820. — Zrrsetzungsprocess in faulenden Hühnereiern 821. — Farbstoff v. Rubus Chamaemorus 820.
Cech, D., Analyse des Guslitzer Hopfens 600.
Chittenden, R. H., Entstehung v. Hypoxanthin aus Eiweissstoffen 372.
Chapman, H., Natrium-Polysulfide 341.
Chappuis, J., s. P. Hautefeuille.
Chastaing, P., Verb. des Urans mit den alkalischen Pyrophosphaten und Metaphosphaten 564.
Chaudé, Alfr., s. Ad. Herran.
Chemische Fabrik auf Actien, Krystallisirte Gerbsäure 656.
Chemische Fabrik Rheinau, Befreiung der rohen Soda- und Pottaschenlaugen von Schwefel 336.
Chevron, Australischer Guano 744.
Chodounsky, Fr., Notizen aus der Brauerpraxis 106.
Chrapovicky, Neuer krystall. Kohlenwasserstoff 565.
Christians, A., u. H. Reinhold, Lackiren der Wandtafeln 238.
Church, A. H., Pflanzenalbinismus 54. 299.
Ciamician, G. L., Verh. des Ammoniakgummiharzes bei der Destillation über Zinkstaub 214. — Aldehydharz 262. — Spectroskopische Untersuchungen 578. — Verbb. aus der Pyrrolreihe 613. — s. H. Weidel.
Claesson, P., Chlorsulfonsäureäther 245.
Claesson, P., u. H. Berg, α-Toluoldisulfosäure 515.
Claesson, P., u. C. F. Lundvoll, Einw. von Ammoniak und Aminbasen auf Methyl-Aethylsulfat 648.
Claisen, L., u. P. J. Antweiler, Trichloracetylcyanid 791.
Clarke, F. W., u. M. E. Owens, Tetraëdrit. 793.
Clarke, F. W., u. H. Stallo, Antimontartrate. 792.
Claus, Ad., Nitrobenzoësäure 403. — Zur Kenntniss der Cymole 421. — s. Theilig.
Claus, Ad., u. K. Ebbs, Amarin 757.
Claus, Ad., u. W. Halberstadt, m-p-Dinitrobenzoësäure durch Nitriren von p-Nitrobenzoësäure 358.
Claus, Ad., und R. Lindhorst, Einw. von Brom auf Dichlorhydrin 488.
Clerk, D., u. Ch. Alb. Fawsitt, Schutz für Eisen und Stahl 400.
Cleve, P. T., Thulium 661. — Erbin 662.
Cliff, J., Neuerungen an Sulfatöfen 400.
Cloizeau s. Des Cloizeau.
Cobenzl, A., Einw. von nascirendem Wasserstoff auf Ellagsäure 629.
Cohin, D. Alkoholgährung 72.
Cohn, F., u. Miflet, Untersuchung der atmosphärischen Luft 615.
Collineau, A. Ch.; s. M. E. Savigny.
Colson, A., Zurückgehen der Superphosphate 299. — Einw. des Schwefels auf Wasser 594.
Colson, A., u. Guéret, Fabrikation der Phosphorsäure 539.
Comstock, W. J., Amerikanische Tantalate 217. — Zusammensetz. des Uranits von Branchville 314. — Siehe O. D. Allen.
Conechy. E. G. M. Schmelzpunkt des Arsens 340.
Conrad, M., u. A. Bischoff, Synthese mittelst Malonsäureäthylester 325. — Synthese mittels Malonsäureester 739.
Contamine, G., s. B. Corenwinder.
Cooke, J. P. Atomgewicht des Antimons 20. 340. — Weins. Silber-Antimonoxyd 419.
Cookson, Bleientsilberung 92.
Cooper, W. J., s. J. A. Wanklyn.
Coppola, M., Behandlung der Vesuvlava 13 — Bestandtheile von Sterecaulum vesuvianum 362.
Coranda, Verh. des Ammoniaks im menschlichen Organismus 520.
Corbett, E. J., Abzug der Cloakengase 4
Corenwinder, B., u. G. Contamine, Prüfung des käufl. Kalis 41.
Cosack, J., Derivate der Toluidine 532
Cossa, A., u. M. Zechini, Cerwolframat 7
Coste, s. La Coste.
Councler, C., Kohlensäure-Methyläther 64
Crafts, J. M., Dichte des Chlors bei höheren Temperaturen 97. — Dichte einiger Gase bei hoher Temperatur 194. — Dampfdichte des Jods 497. — Siehe C. Friedel — s. Fr. Meier.
Crafts, J. M., u. F. Meier, Dichte des Jods bei höherer Temperatur 273. — Messung hoher Temperaturen 274. — Dampfdichte des Jods und die Messung hoher Temperaturen 401.
Craig, Aetherisches Aloëöl 396.
Crane, P. M., Schmiermittel 240.
Cratz, s. Claus.
Crosby, O., Pinit aus Massachussets 217.
Cross, C. F., s. E. J. Bevan.
Crova, A., Spectroskopische Messung hoher Temperaturen 145.
Crow, J. K., Butallylmethylcarbinol. 115.

Daelen, R. M., Reduction geschmolzener Eisenerze 336.
Dahlen, H. W., Weingeistbestimmung im Wein 45.
Dahlen, H. W., u. H. Wachter, Versammlung von Vorständen der Versuchsstationen in Carlsruhe 45.
Dahle, R. S., u. C. Schorlemmer, Kork- und Azelaïnsäure 22.
Dal Sie s. Sie.

Damm, G., s. W. Staedel.
Dana, Edw. S., s. G. J. Brush.
Danel, W., Phosphate und Arseniate des Zinks und Cadmiums 226.
Danert, Herm., Technik des Münzwesens 119.
Danesi, L., Einw. von Kaliumdichromat auf Essigsäure und Kaliumacetat 115. — Funaro.
Danilewsky, Bereitung von Fischleim 94.
Danilewsky, A., Hydratationsvorgang bei der Peptonisation 745. – Eiweisskörper 760.
Danilewsky und Radenhausen, Constitution der Milch 519.
Dankwerth, L., u. Fr. Sanders, Herst. von künstlichem Kautschuk 496.
Darwin, s. Warnerke.
Daubrée, Vulkanischer Staub, gefallen 1880 auf Dominica 282. — Staubregen 397.
Daumesnil, Alb. P. G., Ueberziehen von Metallen mit einem schützenden Ueberzuge 496.
Davis, G. W., s. W. Smith.
Davis, G. E., Backpulver 400. — Untersuchung der Bleikammergase 615.
Davy, Edm. W., Nitrification 82.
Day, T. Cuthbert, Keimung von Gerste 744.
Debray, H., Einw. von Säuren auf Legirungen von Rhodium mit Blei u. Zink 433.
Debruwell, H. G., Erkennung kleiner Mengen Wasser im Alkohol 366.
Decastro, J. W., Klären und Entfärben von Zuckerlösungen durch Zinknitrat 128.
Defresne, Th., Ptyalin und Diastase 75.
Dehérain, P. P., u. L. Maquenne, Zerlegung der CO_2 in der Pflanze bei künstlichem Licht 73.
Deherrypon, J. M. A., Enthärten des Glases 592.
Delachanal, Mineralwasser v. Bagnoles de l'Orne 794. — Siehe C. Vincent.
Delafontaine, M., Neue im Gadolinit und Samarskit aufgefundene Elemente 164.
Delbrück, M., Schaumgährung der Kartoffelmaischen 76. — Zus. des Roggens und Presshefenfabrikation 455.
Delbrück, M., u. G. Heinzelmann, Neues Gährungsverfahren 571.
Delesse, Kohlensäureexplosion in einer Steinkohlengrube 39.
Dellfs, Verh. des Schwefelwasserstoffes gegen die Salze schwerer Metalle 162.
Demant, B., Serumalbumin in den Muskeln 694. — Fäulnissproducte im Fötus 695.
Demarçay, E., Fällung von Cobalt u. Nickel durch Zink 83. Verbindung der Tetrinsäure 83. — Darst. des Acetonitrils 394. — Tetrin- u. Oxytetrinsäure 469. — Tetrinsäure, Oxytetrinsäure und deren Homologen 565. — Tetrin- und Oxytetrinsäure und deren Homologen 739. — Siehe A. Cahours.
Demole, E., Constitution des Dibromäthylens 6. 51. — Untersuchung über die Einw. von freiem Sauerstoffe auf bromirte Moleküle 643.
Dennstedt, M., Krystallform des Orthothioameisensäurebenzyläthers 205; Derivate des Parabromanilins 206.
Denzel, J., Halogenderivate des Aethans und Äthylens 6.
Derome, P., Trennung der Phosphorsäure von Thonerde und Eisenoxyd 41.
Des Cloizeau, In Al und Mg occludirte Gase 421.
Destrem, A., Verbb. der Alkohole mit Baryt und Kalk 392.
Deutecom, B., Best. des Schwefelgehaltes der Schwefelkiese 537.
Deutsch, A., s. S. Gabriel.
Deville, H. St.-Cl., Zersetzungstemperatur der Dämpfe 4. — Ueber die durch die Diffusion veranlasste Bewegung in Gasen und Flüssigkeiten 189. — Verbindungswärme des Chloralhydrates 201.
Deville, H. St.-Cl., u. L. Troost, Best. hoher Temperaturen 290. 305. — Dampfdichte des Selens und Tellurs 580.
Dewar, J., u. A. Scott, Dampfdichte des Kaliums und Natriums 82.
Dewey, Ferd. P., Trennung des Zinns vom Antimon 56.
Dianin, V., Trichlorphenol 689.
Diehl, L., Eisenalbuminat 746.
Diehl, W., Best. des Bleies 551.
Dieterich, Eug., Herst. von catharidins. Kali 237.
Dietrich, Fr.. Fabrication der Weinsäure 496.
Dietrich-Helfenberg, E., Vaseline 330.
Dietz, s. P. Pabst.
Dietzsch, F., Goldfund in Persien 119.
Dieulafait, L., Kupfer und allgemeine Verbreitung in allen primären Gesteinen 139
Dippe, F., Rübenschnitzel-Centrifuge 76.
Dirvell, Ph., Trennung von Cobalt und Nickel 40.
Disque, L., Hydrobilirnbins 151.
Ditte, Alfr., Einw. des Salpetersäuremonohydrates auf Nitrate 113. — Kältemischungen aus einer Säure und einem wasserhaltigen Salze 385. — Kältemischung 482. — Fluorverb. des Urans 625. — Einw. n. Cl u. HCl auf Blei 789.
Dittmar, H., u. A. Klute, Präparation von Kaffee 144.
Divis, J. V., Prüfungsweise der Rübe 106.
Doassans, E., Thalictrin 631. – Siehe M. Hanriot.
Dobbin, L., Reaction des tertiären Butyljodids 487.
Docte, G. Le, Prüfungsapparat für Alkalität und Säuregehalt der Rübensäfte in Zuckerfabriken 185.
Doebner, O., Einw. des Benzoylchlorids u. Benzotrichlorids auf Phenole 203. — Verb. des Benzotrichlorides mit Phenolen und tertiären aromatischen Basen 343. – Aromatische Amidoketone 423.
Dombre, L., Entzündbarkeit des Kohlenstaubes 44.
Domeyko, Calcium- u. Magnesiumphosphat u. -borophosphat aus dem Mejilonesguano 217.

Donath, Ed., Erkennung u. Best. des Jods neben Chlor u. Brom 55. — Aufschliessung arsen-antimonhaltiger Verb. 56. — Vanadingehalt des käuflichen Aetznatrons 226.
Donath, Julius, Spec. Wärme des Uranoxydoxyduls 227.
Dorp, W. A. van, s. S. Hoogewerff.
Dott, D. B., Löslichkeit 401.
Douglas, J., Indische Rosen 46.
Dowling, Thom. A., und John Hardmann, Conservirung von Holz 176.
Downes, A., und Th. P. Blunt, Verh. der Oxalsäure und der oxalsauren Alkalien im Licht 5.
Drassens, s. Hanriot.
Drchkoosky, B., s. J. Koudelka.
Drechsel, E., Harnstoffpalladiumchlorür 23. — Entstehung von Hypoxanthin im Thierkörper 236.
Drechsel, E., u. Rich. Kräger, Zur Kenntniss des Cyanamids 177.
Drechsel, u. Parcus, Bestimmung des Palladiums mittels Harnstoff 23.
Drewsen, V., Werthbestimmung des Zinkstaubes 56.
Dreyssig, E., Theerfirniss.
Drucker, J., s. B. di Pistoja.
Ducancel, V., Beizmittel für Wolle 496.
Duclaux, Fermente der Eiweisskörper 820.
Dühring, U.. Correspondirende Siedepunkte 753.
Dujardin, Giftige Wirkungen des Alkohols 172.
Dumas, Kohlensäureexplosion in einer Steinkohlengrube 39. — Im Aluminium und Magnesium occludirte Gase 421.
Dumcke, O., s. K. Schrader.
Dumreicher, O. v., Einw. von Zinnchlorür auf Stickstoffsauerstoffverbindungen 594. 682. 697. — Untersuchung über die Einw. von Zinnchlorür auf die Stickstoffsauerstoffverbindungen 715. — Best. des Stickoxydes 760.
Dupré, A., Entdeckung fremder Farbstoffe Weine 551. 712.
Dupré, F. W., u. C. N. Hake, Herst. von Kaliumsulfat direct aus Schönit 352.
Duvillier, E., Amido- α-Oxycapronsäure 324; Synthese der Dimethylakrylsäure 324. — Amido- α-Oxybuttersäuren 596. — Einige Verb., welche der Gruppe des Kreatins und Kreatinins angehören 614.
Duvillier, E., u. A. Buisine, Bildung von salpetersaurem Tetramethylammonium 327. - Einw. von Methylbromid und -jodid auf Methylamin 488. — Einwirkung von Aethylchlorid auf die Aethylamine 612.
Dvorák, V., Erkennung der optischen Verschiedenheit durchsichtiger Körper 97.
Dwars, Trennung des Chinins vom Strychnin 78.
Dwight, G. S., Ueber Strong's Wassergasbereitung 569.

Eder, J. M., Chemisches Photometer 2. — Reducirende Eigenschaften des Kaliumferrooxalates 113. — Eisenoxalatentwickler 120. 526. — Zusammensetz. d. Pyroxylins u. Formel der Cellulose 170. — Oxalsaures Eisenoxydulkali und seine Verwendung als Entwickler 252. — Zur Photochemie des Silbers 261. — Neuer Rapidentwickler 575. — Zersetz. des Eisenchlorides und einiger organischer Ferridsalze im Lichte 612. 795. — Photochemie des Bromsilbers 748. 761. — Diapositive [illegible]. — Entwickler für Trockenplatten 827. — Siehe Herm. W. Vogel.
Eder, J. M., u. L. Meyer, Best. von Eisenoxydul neben Eisenoxyd bei Gegenwart von organischen Säuren 171.
Eder, J. M., u. E. Valenta, Zur Kenntniss der Eisenoxalate 625. 812.
Edlefsen, Ableitung der spec. Gallenbestandtheile und des Glykogens 694.
Edwards, Verstärken von Gelatinenegativen 119.
Eggertz, Best. des Phosphors im Eisen und in Eisenerzen 710.
Egleston, T., Goldscheidung i. Californien [illegible].
Ehrenstein, S. v., Trockenkalklöschapparat [illegible].
Ehrenwerth, J. v., Studien über den Thomas-Gilchrist-Process 44. — Entphosphorung des Roheisens 105. — Flussstahlerzeugung unter Verwendung von Erzblooms [illegible].
Ehrhard, W., s. E. Fischer.
Einheitliche Methoden zur Untersuchung der Zuckerrübe 105.
Eisenberg, L. J., Einw. von Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure auf Amine [illegible]. — Trennung des Trimethylamins von seinen Begleitern im käuflichen Trimethylaminchlorhydrate 649.
Ekstrand, G., s. O. Pettersson.
Ekunina, M., Saure Reaction der thierischen Gewebe nach dem Tode 453.
Elander, S. U., Einw. von Sulfosäurechloriden auf Harnstoffe 680.
Elbs, K., s. Ad. Claus.
Emmerling, A., Acetol 807.
Emmerling, A., u. Rich. Wagner, Monobromaceton u. Alkohol des Acetons 649
Endemann, H., Constitution d. Ultramarin [illegible].
Endemann, H., und G. Prochazka, Bromwasserstoffsäure als scharfes Reagens auf Kupfer 536. — Normale Natronlösung [illegible].
Engau, K., Anilinfarben 495.
Engel, R., Verh. des Phenols im Thierkörper 604. — Siehe Moitessier.
Engel, R., u. de Girard, Darst. d. Acetals [illegible].
Engel, R., u. Moitessier, Butylchloralhydrat. Dissociation 402.
Engelhorn, Fr., Methakrylsäure 115. — Siehe K. Stahl.
Engelke, W., Entlutterungsapparat 93.
Engler, C., Löslichkeit der Metalle im Petroleum 219. — Best. der Feuergefährlichkeit des Petroleums 266. — Cumolgehalt des pennylvanischen Petroleums 267. — Apparat zur Prüfung des Petroleums 219.

Engler, C., u. Haas, Best. der Feuergefährlichkeit des Petroleums 266.
Eppinger, Osc., Einw. des Methyl- u. Diäthylamins auf Aceton 649.
Erlenmeyer, E., Phenylmilchsäure 241; Phenylbrommilchsäure 241. — Oxypropionsäure 324. — Amidomilchsäuren verschiedenen Ursprunges 483.
Erlenmeyer, E., u. S. C. Passavant, Nitrile aus Blausäure und Aethylaldehydammoniak 167.
Etard, A., Synthese aromatischer Aldehyde 228. — Stellung des Bor in der Reihe der Elemente 755. — Siehe A. Cahours.
Etard, A., u. H. Moissan, Darst. des Selenwasserstoffes 594.
Etti, C., Gerbsäure der Eichenrinde 264.
Evans, J. C., s. E. Frankland.
Everhart, E., s. A. Leeds.
Exner, Fr., Theorie der inconstanten galvanischen Elemente 97. — Theorie des galvanischen Elementes 578.

Faass, C., s. Ernst Schmidt.
Fabini, Ed., Verh. der Vaselinesorten zu Jodtinctur 330.
Fabre, C., Bromgelatinverfahren 120. — Platinotypie von Willis und Roppe 383.
Fahlberg, C., α-Tabuoldisulfosäure 757.
Fahlberg, C., und M. W. Iles, Prioritätsansprüche in Bezug auf Best. des Schwefels 171.
Fallows, Wm., & Co., Grossbritanniens Eisenindustrie in den letzten zwanzig Jahren 350.
Farley, Th., Lösungsvermögen des Glycerins 152.
Farrington, E., Asphalt als Material zur Pflasterung 496.
Farsky, Fr., Grobe und feine Superphosphate 411.
Fauconnier, Ad., Best. des Harnstoffes durch alkalische Hypobromite 377.
Faure u. Kessler, Concentration der Schwefelsäure 144.
Fawsitt, Ch. Alb., s. D. Clerk.
Felhoen, Charl. Explosivstoff 496.
Fernbach, Aug., Einw. von Natron auf Glycerin 645.
Ferrand, Salpetersäure- und Buttersäureferment 408.
Fiedler, Absorption der Phosphorsäure durch den Boden 821.
Field, Alfr. W., s. C. L. Jackson.
Figuera, P., s. D. Amato.
Fileti, M., Cumophenol 818. — s. G. Tizzoni.
Finot, Et., s. Arm. Bertrand.
Fischer, E., Hydrazinverbindung. 84. Hydrazine der Fettreihe 84. — Neue Farbstoffe 264. — Phenanthrendisulfosäure 264. — o-Hydrazinbenzoësäure 358. — Furfurol 484. — Best. des Arsens 825.
Fischer, E.. u. W. Ehrhard, Aethylderivate des Phenylhydrazins 101.
Fischer, Emil, u. Otto Fischer, Farbstoffe der Rosanilingruppe 131.
Fischer, E., u. Troschke, Amarin u. Lophin 346.
Fischer, F., Best. des Brennwerthes 97. — Ausnutzung der Nahrungsmittel 151. — Verfälschung und Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln 221. — Neuerungen in der Herstellung des Zinkes 239. — Entwickelung von Kohlenoxyd durch eiserne Oefen 348. — Chemische Technologie der Brennstoffe 399. — Untersuchung von Schmierölen 553. — App. zur Best. der Zähigkeit der Schmieröle 775. — App. zur techn. Gasanalyse 781.
Fischer, O., Diamidotriphenylmethan 293. — Condensationsproducte tertiärer aromatischer Basen 358. — Siehe Emil Fischer.
Fischer, O., u. Ph. Greiff, Synthese des Leukanilins 308.
Fischer, O., u. L. Roser, Amidotriphenylmethan 309.
Fischer, O., u. J. Ziegler, Ein zweites Triamidotriphenylmethan 309.
Fittica, F., Ein neues viertes Mononitrophenol 203. — Das vierte Mononitrophenol 344. — Neue Nitrophenole 689.
Fittig, R., Ungesättigte Säuren 115. — Neue Lactone 393. — Siehe J. Bredt. — Siehe K. Stahl.
Fittig, R., u. H. Lippmann, Fluoranthen 133.
Fitz, A., Doppelsalze einiger Fettsäuren 483. — Spaltpilzgährungen 489.
Flauhaut, Ch.. Entstehung des Chlorophylls und der Pflanzenfarben ohne Licht 411.
Flavart, Best. des Stickstoffes 536.
Flawitzky, F., Umwandlungen des linksdrehenden Terepens 133. — Citronenöl 570. — Eigensch. der Terpene 757.
Flawitzky, N., Veränderlichkeit der spec. Wärme mit der Temperatur 578.
Fleck, H., Constante Natronflammen für Polarisationsversuche 146. — Best. des Fuchsins im Fleische 551.
Fleckel, O., Schafwollpottasche 587.
Fleissner, F., Best. der Halogene in Chloraten, Bromaten und Jodaten 615. — Oxyd des Tribenzylphosphins 691.
Fleitmann, Th., Vernickeln und Vercobalten von Eisen durch Schweissen 128. — Herstellung von zinkhaltigem Nickel 496.
Flottmann, H., & Co., s. W. Gellhorn.
Fodor, J. v., Zur Nachweisung u. zur Best. des Kohlenoxydes in der Luft und im Blute 669.
Fodor, S. v., Schädlichkeit des Kohlenoxydes und über die Verunreinigung der Zimmerluft mit dems. 746.
Förster, M., Die äthylirten Orthoamidophenetole und Orthoamidophenole 248.
Forcrand, de, Hydrat des Methyljodids 487.
Foster, W., Verunreinigung der Luft durch arsenige Dämpfe von Arsenfarbstoffen 152.
Fouqué, F., und A. M. Lévy, Künstliche Darst. eines Leukotephrits 280. — Künstl. Darst. von Feldspathen mit Baryt 280.

Franck s. Benrath.
Frankland, E., Freiwillige Oxydation der organ. Substanz im Wasser 594. — Siehe L. Halcrow.
Frankland, E., u. J. C. Evans, Einw. von Zinkäthyl auf Benzonitril 533. — Einw. von Zinkäthyl auf Benzonitril 691.
Frankland, E., u. C. C. Graham, Darst. der Dinitroäthylsäure 466.
Frankland, E., u. D. A. Louis, Einw. von Zinkäthyl auf Azobenzol 583. — Einw. von Zinkäthyl auf Azobenzol 691.
Frankland, E., u. H. K. Tompkins, Einw. von Zinkäthyl auf Phenylacetonitril 533. 691.
Frantz, A., Gold im Alterthume 87. 119. — Silber im Alterthume 396. — Kohlen und andere Brennstoffe im Alterthume 697.
Frese, F., Untersuchung von Schmierölen 553.
Fresenius, H., u. F. Bergmann, Electrolytische Best. des Nickels, Cobalts u. Silbers 559.
Fresenius, R., Zur Best. des Schwefelgehaltes der Schwefelkiese 55; Best. des Jods 63. — Vergleichende Untersuchung über Vaseline 329.
Freytag, M., Absorption der Schwefelsäure aus den Röstgasen der Zink-, Blei- und Kupferhütten 592.
Friedel, C., u. Balsohn, Behutsame Oxydation des Aethylbenzols 85. — Einw. von Brom auf Diphenylmethan 313. — Einw. des Bromdiphenylmethans auf Ammoniak 547. — Synthese der Diphenylessigsäure 547.
Friedel, C., u. J. M. Crafts, Synthese des Hexamethylbenzols 76. 681.
Friedel, C., u. A. Ladenburg, Aethylreihe des Siliciums 326. — Aethylreihe des Siliciums 599.
Friedländer, L., s. F. Tiemann.
Friedrich, A. R., Zersetz. der Brommethakrylsäure durch Aetzkali 596.
Frölich, O., Einw. von Kohlenoxyd auf Natriumalkoholate 466. — Siehe A. Geuther.
Fubini, S., Einfl. der Opiumalkaloide auf die Menge des vom Menschen in 24 Stunden ausgeschiedenen Harnstoffes 745.
Fulda, S., Conservirung von Nahrungsmitteln 384.
Fuller, W. J., s. Ch. Thomas.
Funaro, A., Chemisch-physikalische Analyse der Thonböden 346. — Bildung der fetten Oele und Reifung der Oliven 362.
Funaro, A., u. S. Danesi, Succinin 326.

Gabriel, S., Base aus Phtalimid 691.
Gabriel, S., u. A. K. Dambergis, Nitroderivate der Diphenylmono- u. -disulfosäure 629.
Gabriel, S., u. A. Deutsch, Schwefelhaltige Derivate der Diphenylsäure 293.
Gabriel, S., u. J. Zimmermann, Dinitrohydrozimmtsäure 692.
Gäbler, G., s. Rob. Otto.
Gaehtgens, C., Ammoniakausscheidung aus dem Thierkörper 86.
Gaenge, C., Druckregulator für Leuchtgas 437.
Gaier, J., s. K. Birnbaum.
Gantter, F., Extractionsapparat 442.
Gardner, D. R., Präservirung von Holz 80.
Garnier, J., Gewinnung von Nickel 352. — Neues Verfahren zur Darst. hämmerbaren Nickels 666.
Garton, W., Behandlung v. Reis, Mais etc. zur Gewinnung von Stärke 400. — Neuerung in der Stärkefabrication 512.
Garzia, A. M. y, Entsilbern von Blei 384.
Gaskell, H., Alkalifabrication 95. — Siehe E. Carey.
Gaulard, L., s. Ch. de Montblanc.
Gauther, F., u. C. Hell, Oxydations-Korksäure 484.
Gautier, Entphosphorung des Roheisens 412. — Chlorophyll 37. — Methylcyanid 500. — Galläpfelgerbsäure 101. — Isomere des Phloroglucins 344.
Gawalowski, A., Gasvolumetrische Best. der Kohlensäure 190.
Gawalowsky u. Kusz, Gewinnung v. Extractölen 224.
Gayon, U., Inactive Glykose oder neutraler Zucker 279.
Gehe, Droguenbericht 541. 558.
Gehe & Co., Technische und merkantilische Notizen 541.
Geisenberger, Edm., s. W. Müller.
Geissler, Milchuntersuchung 222.
Geissler, E., Best. des Sodagehaltes reiner Pottasche 550. — Best. der Phosphorsäure im Bier 824. — Siehe G. Hofmann.
Gellhorn, W., u. H. Flottmann & Co., Schmelzeinrichtung zur Gewinnung von Talg 432.
Gerber, N., Zusammensetzung verschiedener Nahrungsmittel 54.
Gerber, N., u. P. Radenhausen, Analyse der Milch 104.
Gerichten, E. v., Constit. des Phtalylchlorides 264. — Apophyllensäure u. das Cotarnin 707.
Gerrard, Darst. von Pilocarpin 348.
Geuther, A., Verh. der Monochlortetrakrylsäure beim Schmelzen 227. — Einw. von Kohlenoxyd auf die Alkalihydrate bei höherer Temperatur 227.
Geuther, A., u. O. Frölich, Einw. von Kohlenoxyd auf Natriumamylat 467. — Einw. von Kohlenoxyd auf ein Gemenge v. Alkoholaten und Salzen von Fettsäuren 467. — Einw. von Kohlenoxyd u. Zink auf Alkoholate, Salze, Alkalien etc. 467.
Geyer, W., s. H. Morton.
Giacosa, P., Salireton 247. — s. M. Nencki
Giermanski, P., Menge der festen Substanzen d. Mineralwassers 473.
Giglioli, J., Widerstandsfähigkeit verschied. Samen gegen Gase u. Flüssigkeiten 2..
Gigot, Rübenreibe 76.
Gilbert, s. Mahrenholz.
Gintl, W., Krystallisirtes Berliner Blau 357. — Dampfdichtebestimmung 445. — Ver-

unreinigung des Platinchlorides mit Goldchlorid 449.
Girard, Propylacetal u. Isobutylacetal 740. — s. Pabst.
Girard, de, s. R. Engel.
Girard, Ch., Darst. reiner Lävulose 279.
Girard, Ch., u. J. A. Pabst, Einw. einiger Chloride auf Anilin 569. — Verwendung der Bleikammerkrystalle 747.
Giraud, Darst. des Indolins 548.
Giunti, M., Analyse von Fledermausexcrementen 234.
Gladstone, J. H., u. A. Tribe, Al_2J_6-Reaction. 791.
Glaser, J. C., Herstellung von Futtermitteln aus Lupinen durch Entbittern 176.
Glouchoff, N., s. Th. Wastchouk.
Glover, G., Zerstörung der Cyanide, Sulfide und Hyposulfide bei der Darstellung der Rohsoda 95.
Godefroy, Gasbrenner 187. — Condensirte Ziegenmilch 455.
Godeffroy, R., Schwarze Holzbeize 239.
Goebel, W., Gasfeuerung für Retortenöfen 512.
Görges, Th., Alkalescenz des Harns 38.
Goës, B., Diphenyldimidonaphtol 149.
Goldschmidt, G., s. L. Barth.
Goldschmidt, H., Unterchlorsalpetersäure 275. — Akustischer Apparat zur Dampfdichtebestimmung 444. — s. B. Reinitzer.
Goldschmiedt, G., Idrialin 281. — Idryl 295.
Goldstein, M., Oxydation der Ketone 740.
Golubeff, P., Dinitrodesoxybenzoïne 629.
Gondolo, P., Extraction des Tannins 416.
Goodfellow, F., Bindung der schwefligen Säure auf der Reckehütte 239.
Gorceix, Martit von Brasilien 217.
Gorceix, Bildung von Gold in Itabiriten 396.
Gottheil, R., Darst. von Eupittonsäure aus Holztheer 512.
Gottwalt, E., Filtration von Eiweiss durch thierische Membranen 822. — Eiweissstoffe des Nierengewebes 823.
Graebe, C., Paraleukanilin in der Fuchsinschmelze 53. — Alizarinblau 295. — Reaction der Naphtole 820. — s. H. Brunck.
Graebe, C., u. B. v. Adlerskron, Carbazolderivate 293.
Graebe, C., u. H. Caro, Acridin 169.
Graebe, C., und W. Knecht, Synthese des Phenylnaphtylcarbazols 53. 294.
Graebe, C., u. C. Mensching, Diphensäureanhydrid 548.
Graeger, Best. des Sodagehalts in der Pottasche 550.
Grässler, Fr., Darstellung der Amidoazobenzolsulphosäure 48. 512.
Graham, C. C., s. E. Frankland.
Grandfils, A., s. J. Binon.
Grawitz, J. S., Darstellung von Anilinschwarz 512.
Grebel, A. F., Emailliren von Gusseisen gleich beim Guss 400.
Greene, W. H., Dioxäthylmethylen 71. — Darst. der Jod- und Bromderivate des Benzols 147. — Neue Synthese des Saligenins 149. — Acetobenzoësäureanhydrid 403.
Grehant, Ofen ohne Rohr 455.
Greiff, Ph., Anthranilsäure aus o-Nitrotoluol 228. — s. O. Fischer.
Gressler, E., Apparat zur Schaumweinbereitung 775.
Grete, E. A., Extractbest. im Weine 551.
Griess, P., Einw. von Jodmethyl auf Asparagin 22. — Einw. von Cyanverb. auf Diazobenzol 23. — Amidosäuren mit Alkoholradicalen 24. 131. — Eine neue Art von Ammoniumverbindungen 206. — Neue Art von Ammoniumverbindungen 308. — Kreatinartige Verbb. aus der aromatischen Reihe 423. — β-Naphtaldisulfosäure und Dioxynaphtalindisulfosäure 820.
Griessmayer, V., Bestimmung des Glycerins im Biere 378. — Rundschau auf dem Gebiete der Brauerei 106. 438. — Alkaloide des normalen Bieres 174. — Bestandth. des Glycerins im Bieré 251. — Bierbrauerei 455.
Griffiths, Th., u. J. Cawley, Darstellung von Schwefelzink 272.
Grimaux, E., u. P. Adam, Einw. von Brom auf Epichlorhydrin 278. — Synthese der Citronensäure 484.
Grinaud, Zusammensetzung französischer Broncen 93.
Grodzky, M., s. G. Krämer.
Groeger, M., Schwefelverbindungen des Chroms 261.
Grossmann, J., Alkalimetrische Best. der Sulfate 347.
Grote, C., Prüfung des Perubalsams 397.
Groth, Krystallform eines Eisenhydroxydes 356.
Groves, C. E., Best. des Stickstoffes in organischen Verb. 426. — Apparat zur Stickstoffbestimmung 769. — s. J. Stenhouse.
Gruber, M., Einfluss des Borax auf die Eiweisszertzung 746.
Grüne, Wilh., Herstellung erhabener Schriftzeuge auf Glas und Porzellan durch Aetzen 128.
Grupe, A., u. B. Tollens, Verhalten von Phosphaten zu citronensaurem Ammoniak 537.
Guareschi, J., Podophyllin 370.
Gucci, P., s. G. A. Barbaglia.
Gunsberg, s. Tscherniak.
Günther, H., Schwarze Buchdruckfarbe als Aetzgrund 512.
Guéret, s. A. Colson.
Guerette, L., Conservirung von Nahrungsmitteln 240.
Guérin, G., Continuirlich wirkender Declarirungsapparat 189.
Gulischambaroff, S., Verbreitung und Vertheilung der Naphta auf der Apscheron'schen Halbinsel 633.
Gundelach, Ch., Nitrosodimethylanilin 101. — s. Arth. Michael.

Gunning, J. W., Lebensfähigkeit der Spaltpilze bei fehlendem Sauerstoff 9.
Gurnaud, Einfluss des Lichtes u. der Humusdecke auf das Wachsthum der Waldbäume 216.
Gustavson, G., Einw. von Alkoholbromüren und C_2Br_6 auf die gesättigten niedrigen Kohlenwasserstoffe der Naphta bei Anwesenheit von Bromaluminium 587.
Gustavson, J., Theorie der Einw. von Chloraluminium und Bromaluminium auf manche Kohlenstoffverb. 584.
Gustavson, S., Ueber in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Aluminiumbromid verlaufende Reactionen 166.
Guthzeit, M., Octylsubstituirte Acetessigester u. ihre Derivate 648.
Gutknecht, H., Nitrosoäthylmethylketon 166. — Nitrosopropionsäure 469.
Gutzkow, F., Darst. von Soda aus Sulfat mittels Kalk u. Schwefel 328.

Haas, s. C. Engler.
Haase, Rübenschnitzelpresse 76.
Haber, C., Kiese 464.
Habermann, J., Glycyrrhizin 253. 267. 282.
Hänel, Ed., Knochenkohleglühcyiinder 272.
Hänlein, H., Keimkraft der Unkrautsamen 694.
Hagen, J., s. Worm. Müller.
Hager, H., Prüfung des Essigs auf freie Mineralsäure 43. — Valeriansäure 75. — Rothwerden der Carbolsäure 178. — Cortex Aspidospermatis 237. — Löslichkeit der Benzine im Weingeiste 238. — Prüfung des Jodkaliums, Bromkaliums und der Bromwasserstoffsäure 251. — Untersuchung des Wachses 367. 382. — Nachweis des Arsens in metallfreien Flüssigkeiten 373. — Die neuesten Kaffeesurogate 398.
Hahn, s. W. Staedel.
Hake, Cecil, N., Behandlung von Carnallitsalzen zur Darst. von Kaliumsulfat 512. — s. F. W. Dupré.
Halberstadt, W., s. Ad. Claus.
Halcrow, L., und E. Frankland, Einw. von Luft auf organische Substanz im Wasser 604. — Einfluss der Luft auf organ. Substanz im Wasser 455.
Hall, C. W., s. S. F. Peckham.
Hall, L. B., u. J. Remsen, Mesitylenverbb. 757.
Hamburger, E. W., Aufnahme und Ausscheidung des Eisens 601.
Hammerl, H., Specif. Wärme der wässerigen Chlorwasserstoffsäure 19. — Einw. von Wasser auf Fluorsilicium und Fluorbor 196. — Auflösung v. Cyan im Wasser 196.
Hammerstein, Olaf, Fibrinogen 694.
Hampton, Fr., Phosphorpentojodid 788.
Handl, Al., s. Rich. Pribram.
Hanhardt, Einw. von Kupferpulver auf Benzotrichlorid 204.
Hannay, J. B., Mittel gegen Zerstörung von Schiffsböden 368. — Darstellung von Diamanten 754. — Kritische Temperatur 785.
Hanriot, M., Constitution des Epichlorhydrins 83; — Einw. von Natrium auf Epichlorhydrin 83.
Hanriot, M., u. Doassens, Thalictrin 103. — Makrocarpin, eine Substanz aus Thalictrum macrocarpum 631.
Hansen, C., Einfluss der Lüftung auf die Gährung 214. — Einfluss der Lüftung auf die Vergährung der Würzen 455. — s. bei Claus.
Hantzsch, Umw. des α-Naphtylamins in α-Naphtylmethyläther 570.
Hardman, John, s. Thom. A. Dowling.
Harmet, J. M., Entphosphorn des Roheisens 400.
Harmsen, W., Darstellung d. Nitrometoxylolsulfonsäure 681.
Harnack, E., Ditaïn 708.
Harnack, E., und H. Meyer, Alkaloide der Jaborandiblätter 708. 759.
Harrow, G. H. U., Producte der Schwefelsäurespaltung des Diacetsuccinsäureesters 325.
Hartley, Meleculararstructur der Kohlenwasserstoffe 482.
Hartley, W. N., Prüfung der Terpene [illegible] — Spectroskopische Prüfung der Terpene auf Cymol 760.
Hartley, W. N., und A. K. Huntington, Prüfung ätherischer Oele 71.
Hartmann, H., Reiseskizzen aus den Vereinigten Staaten 86.
Hartmann, W. E. A., Fabrication von Schwefelsäure 512.
Hartung, E., s. Jul. Post.
Hasselt, A. v., Directe Best. des Sodagehaltes in Pottasche 375. — Bestimmung des Wasserdampfs in der atmosphärischen Luft 443.
Haswell, A. E., Volhard's Titrirung des Mangans mit übermangansaurem Kali [illegible] — Quantitative Bestimmung des Phosphors im Eisen u. Stahl 710. — Bestimmung des Phosphors und Siliciums in Eisen 760.
Hauer, Dextquelle bei Budapest 140.
Haupt, K., Zinkmuffelofen 239.
Haupt, K., und G. Mendheim, Retortenofen mit Regenerativfeuerung 272.
Hautefeuille, P., Darst. des Leucits [illegible] zwei neue Aluminium-Lithiumsilicate 217. — Neue Natrium-Silicotitanate 314. Ueber eine neue Eigenschaft der Vanadate 358.
Hautefeuille, P., und J. Chappuis, Untersuchungen über das Ozon 593. — Verdichtung des Ozon 754. — Ozonisation 787.
Hauzeur, J., Zinkofen mit directer u. Gasfeuerung 239.
Havelka, P., und Mesz, Selbstthätige Spodiumwäsche 272.
Hazard, J., Bildung der Ackererde durch Verwitterung 173.
Hecht, C. F., Spiritusdestillationsapparate 93.

Heckel, Ferd., und Osc. Ottmann, Apparat zur Darstellung von Leuchtgas 432.
Heine, K., p-Sulfoisophtalsäure 358.
Heintz, W., Verh. des Triacetonamins zu Jodäthyl 166. — Existenz des Acetonins 166. — Zwei Verbb. des Harnstoffes mit Goldchlorid 421. — Diäthylidenlactamidsäure 483. — Eine Schwefel enthaltende Acetonbasis 568. — Triacetondiamin 612.
Heinzelmann, G., s. M. Delbrück.
Heinzerling, Christ., Mineralgerbung 176.
Hell, C., Vork. einer höheren Fettsäure in dem Buchenholztheerparaffin 646. — s. F. Ganther.
Hell, C., u. O. Mühlhäuser, Die aus Brombuttersäure durch Einw. von Silber entstehenden Säuren $C_8H_{14}O_4$ 292. — Einw. des fein vertheilten Silbers auf Brombuttersäureäthylester 325.
Hell, C., und Fr. Urech, Substitutionsgeschwindigkeit des Broms in der Fettreihe 291.
Hellwig, O. S., Ofen zum Verbrennen von Abfällen 464.
Helmhacker, R., Vork. des Goldes in Dioriten 217.
Helmholtz, Verfahren u. Ofen zum Reinigen von Eisen 47.
Hemilian, V., Synthese des Naphtyldiphenylmethans 294. — Bereitung des Diphenylenphenylmethans und des Diphenylentolylmethans 629. — Darst. u. Eigensch. von Diphenylparoxylylmethon und Diphenylnaphtylmethan 629.
Hempel, W., Wirkung der Salicylsäure 421.
Hennebutte, H. J. E., u. J. J. R. de Jeannel Mesnard, Verarbeitung ammoniakalischer Flüssigkeiten auf Ammoniaksalze 336.
Hepperger, J. v., Einfl. der Concentration der Flüssigkeiten auf die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes 578.
Herland, Jodindustrie 62.
Herlitschka, L., Schmelzen u. Reinigen von Metallen 384.
Herman, D., Verflüchtigung fester Körper im Vacuum 321.
Hermann, F., Anzahl der isomeren Paraffine der Formel C_nH_{2n+2} 321.
Hermann, L., Brennen von Lampenschirmen aus Porcellan 368.
Hermanns, O., Vork. einer höheren Fettsäure in dem Buchenholztheerparaffin 646.
Hernandez, E. M. y, Explosives Antimon 418.
Heron, J., s. H. F. Brown.
Herran, Ad., und Alfr. Chaudé, Darst. von Farbstoffen durch Einw. von Nitrobenzol bez. Nitrotoluol auf Gemenge v. Anilin 352.
Herstellung und Verwendung von Leuchtgas 272.
Herstellung u. Eigensch. des Cementes 240.
Herter, E., Pankreassecret vom Menschen 452.
Herth, Rob., Synthese des Biguanits 170.
Herz, J. J., Galvanisches Vermessingen 105.
Herzfeld, A., Einw. der Diastase auf Stärkekleister 23. — Acetylirung einiger Kohlenhydrate 227.
Herzig, J., Phenolorthosulfosäure und ihr Verh. gegen schmelzendes Kali 627. — s. N. Weidel.
Hess, Philipp, Chemische Beständigkeit v. Explosionsstoffen 192.
Hesse, O., Zusammensetzung und optisches Verhalten des Chinamins 102. — Californische Orseilleflechte 102. — Chinasäure, Chinon und damit verwandte Substanzen 131. — Amidomethylenbrenzkatechine 148. — Ueber Chinhydron 204. — Zur Kenntniss der Chinarinde 236. — Morphinchlorhydrat 296. — Kenntniss der Pereirorinde 372. — Carobablätter 372. — Alkaloide der Ditarinde 533. — Rinde von Alstonia spectabilis 533. — Bemerkungen über die officielle Chininprobe und über den Krystallwassergehalt des Chininsulphates 713. — Calycin 820. — Beziehungen des Echstamin zum Ditain 820. — s. J. Jobst.
Heumann, K., Ultramarin 211. — Ultramarinverbindungen 83. — Einige Ultramarinverbb. 341. — Ultramarinverb. 531. s. A. Calm.
Hickisson, James, Schrift auf Gewebe, Papier etc. 224.
Hidden, W. E., Meteoreisen von Nordcarolina 795.
Hielbig, C., Best. der Chinaalkaloide 551. — Best. des Chinin- und Cinchoningehaltes in Chinarinden nach der Methode von Lösch 713.
Hill, H. B., Mucobromsäure 325. — s. C. F. Mabery.
Hills, F. Cl., Fabrication von schwefels. Ammon 80.
Hirsch, A., Chinonchlorimid 818.
Hirschfelder, J. O., Best. der Gallensäuren und des Gallenfarbstoffs 104.
Hjelt, E., Einwirkung von Ammoniak auf die Aethylester der Camphoronsäure 359. — Caryophyllin 359. — Malonsäureester 792.
Hobbs, s. Johnson.
Hodgkinson, W. R., Einw. von Natrium auf Isobuttersäurebenzylester 345. — Einw. von Natrium auf einige Aethersalze der Phenylessigsäure 402. 628. — s. W. H. Perkin.
Hoermann, J. v., Beiträge zur Geschichte des symmetrischen β-Dichloracetons 649.
Högyes, Fr., Zur Kenntniss der Häminkrystalle 365.
Höhnel, R. v., Bau und Abstammung der Tillandsiafaser 88. — Unterscheidung der Farbehölzer 106.
Hönig, M., Glyconsäure 241. — Eine neue Isomere der Glyconsäure 243. — Einw. von Oxalsäure u. Schwefelsäure auf Naphtol 424.
Hoffmann, A. W., Sechsfach methylirtes Benzol 682.
Hofmann, A. W., Volumetrische Aequivalenz zwischen Sauerstoff und Chlor 5. — Pitta-

kall und Eupittonsäure 52. — Isomere aromatische Senföle u. Sulfocyanate 131. — Einw. des Schwefels auf Phenylbenzamid 131. — Amidophenylmercaptan 531, — Umw. des Schwefelcyanmethyle in höherer Temperatur 568. — Erkennung u. Best. kleiner Mengen von Schwefelkohlenstoff 711.

Hofmann, A. W., u. Paul Meyer, Isomere Chloraniline aus den entsprechenden Chlorbenzolen 131.

Hofmann, G., u. E. Geissler, Bieranalyse 349.

Hofmann, Otto, Einw. von Zink u. Zinkallyl auf Acetessigester 135.

Hofmeister, Fr., Lehre vom Pepton 602. 619. — Zur Lehre vom Pepton 634. 651.

Hogg, Th. W., Zustand des Kohlenstoffes im Stahle und über die Wirkung des Härtens 715.

Holleben, v., Ofen zur Herstellung von Terpentinöl 182.

Holley, A. L., Physikal. Eigenschaften des Stabeisens 44.

Holst, L., s. Jul. Post.

Holtzapfel, A. Ch. Aug., Schutzmittel für Schiffsböden 400.

Honberger, Verdaulichkeit des gedämpften Wiesenheues 46.

Hoogewerff, S., u. W. A. van Dorp, Carbonsäuren des Pyridins 169. — Tricarbopyridinsäuren aus den Chinaalkaloiden 169. — Verh. der Chinaalkaloide gegen übermangans. Kalium 707. — Zur Kenntniss des Lepidins 708.

Hoppe-Seyler, F., Chlorophyll der Pflanzen 409.

Horsin-Déon, P., Neutraler Zucker u. Invertzucker 279.

Hôte, s. L'Hote.

Houzeau, A., Best. des Schwefels in Pyriten 315. — Mineralwässer von Rouen u. Forges-les-Eaux 327.

Howard, J. Sp., Fr. G. Bates u. Fr. Palmer Pendelton, Fabrication von Aluminium auf Aluminiumlegirungen 416.

Howe, A. B., Aethylcrotonsäure 115.

Hruby, E., Malzerzeugungsapparat 439.

Huber, Nachweisung von freier Schwefelsäure im Essig 670.

Hübner, H., u. E. Lellmann, Dijodpropylalkohol u. Jodallylalkohol 292.

Hübner, H., u. A. Stromeyer, Nitrirung der p-Nitrobenzoësäure 346.

Hüfner, G., Hämoglobin gegen Nasse 451. — Zur Chemie der Galle 603. — Krystallinisches Hämoglobin 694. 775. — Undurchlässigkeit der menschlichen Haut für Lösungen von Lithiumsalz 676. — Metamerie 791. — Chemie des Blutes 823.

Hughes, E., Wasserstoffeisen 587.

Hulenz u. Dreyfuss, Leder 384.

Hulwa, Fr., Kanizer- oder Kainzenbrunnen 697.

Huntington, A. K., s. W. N. Hartley.

Hurter, F., s. E. Carey.

Husemann, Th., Chloral und die Krampfgifte 151. — Ptomaïne (Cadaveralkaloide) und ihre Bedeutung für die gerichtliche Chemie 380.

Hutchinson, Chr. Cl., Best. von Cadmium bei Gegenwart von Zink 172.

Hyat, J. W., Neptunit u. Bonsilat 574.

Ihlée, E., s. H. Bodenbender.

Iles, M. W., s. C. Fahlberg.

Ilges, R., Destillircolonne 93.

Ilimow, S. P., Bestimmung des Albumins im Harn 43.

Imbert, s. P. Cazeneuve.

Inostranzeff, A., Eigenthüml. Kohle 544.

Ireland, H. W., s. H. W. Merrit.

Isambert, Verb. von NH_3 mit PdJ_2 und $PdCl_2$. 806.

Issleib, M., Hopfenbitter u. Hopfenharz 451.

Jackson, C. L., Relative Ersetzbarkeit des Broms in Brombenzylbromiden 52.

Jackson, C. L., u. A. W. Field, Einw. von Brom auf Toluol 501. — p-Chlorbenzylverbindungen 739. 501. — v-Brombenzylverbb. 501.

Jackson, O. R., s. Ad. Baeyer.

Jacob, A., Versuche über Festigkeit des Cements 240.

Jacobsen, Oscar, Oxydation der Parasulfamintoluylsäure 131. — Wickersheimers Conservirungsflüssigkeit 454. — Anhydrosulfaminisophtalsäure 690.

Jacobsen, Osc., u. H. Lönnies, α-Sulfoisophtalsäure 690.

Jacobson, E., Darst. der Sulfosäuren des Rosanilins etc. 400.

Jahn, H., Einw. von Phosphoniumjodid auf Schwefelkohlenstoff 161. — Zers. einfacher organischer Verb. durch Zinkstaub 323. 392. 584. — Einwirkung des Phosphoniumjodids auf Schwefelkohlenstoff 340.

Jahns, E., Bestandtheile der Oele v. Origanum vulgare u. Thymus Serpyllum 370.

Jaksch, Rudolf v., Entwickelungsbedingungen des Mikrococus Ureae 214.

Janecek, G., Solenhofener lithographischer Stein 139. — Analyse des Jahnits 139. — Chemische Zusammensetz. der Futterrüben 364.

Janovsky, J. V., Chem. Constanten 57. — Niobit vom Isergebirge 217. — Aender. des Moleculargewichtes u. des Molecularrefractionsvermögens 465.

Japp, F. R., β-Phenanthrencarbonsäure 102 — Ueber α- u. β-Phenanthrencarbonsäure 248. — Einw. zinkorganischer Verbb. auf Chinone 295. 549.

Japp, Fr. R., u. Edg. Wilcock, Einw. von Benzaldehyd auf Phenanthrenchinon 758

Jarmersted, E. v., Scillaïn 37.

Jawein, L., s. F. Beilstein.

Jay, Best. des Harnstoffes durch alkalische Hypobromite 377. — Einfluss der Gase

auf die Bestimm. d. Stickstoffes im Harne 616.
Jean, F., Verfälschung des Natronwasserglases 328.
Jenkins, F. H., s. S. W. Johnson.
Jewett, J., Abscheidung des Eisens als basisches Acetat 104.
Jeyes, W., Antiseptisches u. conservirendes Mittel 176.
Jobst, J., Krystallisirtes borsaures Chinoidin 296.
Jobst, J., u. O. Hesse, Cotorinden 34.
Johanson, Edwin, Wasser der Mineralquelle von Tombow 139.
Johnson u. Hobbs, Reinigung des Rauches 220.
Johnson, S. W., u. F. H. Jenkins, Best. des Stickstoffs 760. — Azotometer und Sprengelpumpe 778.
Jolly, L., Vertheilung der Phosphate in Muskeln u. Sehnen 38.
Jones, H. Ch., Natriumpolysulfite 661. — Verbrennungsrückstand des Schwefels 418.
Jordan, Dibrom- u. Detrabromhydrazosulfobenzolsäure 518.
Jorissen, Chlorzink als Reagens für gewisse Alkaloide, Glykoside etc. 376. — Nachweisung kleiner Mengen v. Morphin 712.
Jorissen, A., Auffindung des Jods 549.
Joulie, Zusammensetz. der Kartoffeln 504.
Joulin, L., Diffusion 289.
Jourdan, Fr., Synthese der normalen Nonylsäure 115.
Jüptner, H. v., Volhard's Silbertitrirmethode 104. — Erkennung des Quecksilbers 251. — Trennung d. Goldes mittels Cadmium 375. — Wiedergewinnung des Silbers 572.
Jungfleisch, Chinaalkaloide 150. 249.
Jungfleisch, E., Darst. von Acetylen 434. — Chinaalkaloide 450.
Jurisch, K., Prüfung des Weldonschlammes 670. — Analyse der bei dem Mond'schen Verfahren erhaltenen Schwefellaugen 671.
Jussieu, F. de, Schlammregen 397.
Justum, C. S., Best. des Kohlenstoffgehaltes in Eisen u. Stahl 329.

Kablukoff, M., Triacetin 648.
Kachler, J., Aus Campher erhaltene vermeintliche Adipinsäure 294.
Kachler, J., u. E. V. Spitzer, Camphen des Borneols und Camphers 293. — Hydrocamphen 293. — Ein neuer Kohlenwasserstoff d. Camphergruppe 629. — Notiz über Campherkohlensäure 630.
Kämp, s. Nagel.
Kahlbaum, G. W. A., Zur Kenntniss einfach gechlorter Crotonsäuren 116.
Kaiser, Ed., Glyceringelatine 560.
Kajander, N., Lösungsgeschwindigkeit des Magnesiums in versch. Säuren 612.
Kamenzki, J., s. O. Wallach.
Kappeler, C., Zur Kenntniss der gemischten Azoverbindungen 147.
Kappen, s. Sadheim.
Kappus u. Schimek, Apparat zur Erzeugung von Leuchtgas 441.
Kariof, K., Einige Derivate des Dimethylhydrochinons 689. — Dipropylresorcin u. einige Derivate dess. 690.
Karper, Extract- u. Aschengehalt der Weine 175.
Kekulé, Aug., Synthese d. Citronensäure 647.
Kekulé, Aug., u. H. Schrötter, Umwandlung von Propylbromid in Isopropylbromid durch Al_2Cl_6 117.
Kelbe, W., Reinigung von Retinol 176. — Waschen mit Kalilauge 352. — Abitiensäure 450. — Neues Cymol 515. — Harzöl 817. — s. A. Ziegler.
Kellermann, Ch., s. E. v. Raumer.
Kellner, O., Futterwerth der Malzkeime 222. — Untersuchungen über die (angebliche) Bildung von Fett aus Eiweiss beim Reifen des Käses 361. — Best. des verdauten Proteïns 378. — Best. der nicht zu den Eiweisskörpern zählenden Stickstoffverb. in den Pflanzen 380. — Ausgebrauter Hopfen 504. — Methoden zur Entbitterung der Lupinen 590. — Untersuchung über die Veränderung der Runkelrübenblätter beim Einsäuren in Mieten 694.
Kern, Best. der Amidokörper 45.
Kern, S., Siemens-Martinstahl 539.
Kerner, G., Prüfung des schwefels. Chinins auf fremde Chinaalkaloide 315. — Chinidin u. Cinchonidin 495.
Kessler, Krystallisirtes Kieselfluorwasserstoffhydrat 530. — s. Faure.
Kessler, F., Angebliche Nichtexistenz der Pentathionsäure 113.
Kette, W., Gewinnung der Proteïnstoffe aus Kartoffelsaft 47.
Kidd, J., s. J. Livesey.
Kienlen, P., Prüfung der bituminösen Schiefer u. Kalksteine auf ihren Handelswerth 428.
King, S. A., s. Ch. Thomas.
Kingzett, C. T., Geschichte der Fäulniss 54. 299. — Organische Substanzen im Wasser 473.
Kinkelin, Oxypropionsäure 324.
Kjeldahl, Wirkung der Diastase und des Ptyalins 73. — Diastase 252.
Klein, D., Borowolframiate 449. — Wolframborsäure 666. — Borduodeciwolframsäure $Bo_8O_{10}KH_4 + 2H_2O$. 666. — Bordeciwolframsäure 666.
Klein, O., Verb. organ. Basen mit Quecksilberhaloidsalzen 423.
Kleinschmidt, Fr., s. W. Städel.
Klimenko, E., Beiträge zur Geschichte der Milchsäuren 647.
Klinghammer, Glühcylinder für Knochenkohle 272.
Klinghammer, Jul. Wilh., Apparat zur Sättigung von Lösungen, welche schweflige Säure aufnehmen 128. — Thalpotasimeter 240.
Klönne, A., Verhütung von Theerverdichtungen bei der Darst. von Leuchtgas 384.

Klute, A., s. H. Dittmar.
Knauer, O., Bildung brennbarer Gase in Diffuseuren 87.
Knauer, W., u. Osmünde, Reinigung der Abfallwässer in Zuckerfabriken 144.
Knecht, W., Dampfdichtebestimmungen im Dampfe von Fünffachchlorphosphor 274. — Chlorderivate des Carbazols 293. — s. C. Gräbe.
Knecht, W., u. J. Unzeitig, α- u. β-Dinaphtylenoxyd 705.
Knies u. H. v. Jüptner, Quetschhahn 179.
Knietsch, R., s. C. Liebermann.
Kochs, W., Topographie des Chemismus im Thierkörper 235. — Bildungsstätten der Aetherschwefelsäuren im thierischen Organismus 746.
Köhler, H., Reactionen des Aethylamins 52. — Aethylirte Mercuraminverbindungen 166. — Neue Synthese des Phosphenylsulfochlorides 312. — Verh. von Antimonpentachlorid gegen Phosphortrichlorid 418. — Verh. einiger Chloride gegen Phosphenylchlorid 691. — Einw. von Phosphorchlorür auf Benzol im Phosphenylapparate 691.
Koelle. G., Naphtolderivate 819.
Köllner, Oelreinigungsapparate 779.
König, s. Röhrig.
König, A., Best. der zurückgegangenen Phosphorsäure 825.
König, J., Werthberechnung der Futtermittel 45. — Quantitative Best. des in Wasser gelösten Sauerstoffes 171.
König, J., u. C. Krauch, Best. des freien, in Wasser gelösten Sauerstoffes 537. — Apparat zur Bestimmung des Sauerstoffs 770.
Königs, E., Untersuchung von Erde auf Producte der Leuchtgasfabrication 555.
Königs, W., Ueberführung von Piperidin in Pyridin 169. — Einw. von Phosphorsuperchlorid und Phosphoroxychlorid auf salzsaures Cinchonin 212. — Synthese des Chinolins 450.
Könke, Eisenoxalatentwickeler 588.
Kohlstedt, A., Trockene Destillation von Steinkohlentheer 541.
Kolbe, H., Zerstörende Wirkung der Holzsubstanz auf Salicylsäure 358. — Wirkung der Holzsubstanz auf Salicylsäure 501. — Wie man ein chemisches Lehr- u. Handbuch schreibt 657. — Metamerie chemischer Verbindungen 791.
Kolbe H., u. E. v. Meyer, Abfertigung des Herrn W. Hempel 358. — Apparat zur Scheidung von Flüssigkeiten 446.
Kolli, A., u. Vachović, Versuche zur Synthese der Saccharose 613.
Komorek, Darstellung von Zinkweiss 528.
Koninck, L. L. de, Bromlösung als Reagens 824. — s. Oechsner.
Konovaloff, D., Einw. von Salpetersäure auf Isotributylen 565. — Butylen 587. — Einw. von Salpetersäure auf Isobutylen 587.
Kopfer, F., Apparat zur Darstellung von Chlorkalk 782. — Bereitung von Chlorkalk 528.
Kosmann, Verhütung v. Metallverlust durch Absaugen der Zinkdämpfe 239.
Kossel, A., Nucleïn der Hefe 571. — Ueber die Peptone und ihr Verhältniss zu den Eiweisskörpern 151. — Verh. von Phenoläthern im Thierkörper 603.
Koster, A., Neue Verunreinigung des Natriumdicarbonats 612.
Kostitscheff, P., Phosphorsäureverbindungen der Ackererde 600.
Koudelka, J., und B. Drchkovsky, Gummiarten 170.
Kräger, Rich., s. E. Drechsel.
Krämer, G., Quantitative Best. des Acetons im Methylalkohol 427.
Krämer, G., und M. Grodzky, Einfluss der in dem Holzgeiste enthaltenen Nebenbestandtheile auf die Methylirung des Anilins 423.
Krätzer, H., Pikrinsäure des Handels [illegible]
Krafft, F., Gewinnung von Laurinaldehyd [illegible]
Kramps, J. M. A., Zur Kenntniss der [illegible] 342. — s. L. Arnstein.
Kratschmer, F., s. J. Seegen.
Krauch, C., Holzfaserbestimmung 45. — Best. der Holzfaser u. ihre Mängel 42[illegible] — s. König.
Kraus, Fr., Best. von Gold und Silber in Legirungen durch Quartation mit Cadmium 375.
Kraus, P., Conserviren von Nahrungsmitteln 416.
Kraut, K., Belladonnin 150.
Kretschy, M., s. L. Barth.
Kretzschmar, M., Bereitung der Lackmustinctur 530.
Krukenberg, C. Fr. W., Hämocyanin [illegible]
Krupp, Fortschritte bei Entphosphorung des Roheisens 431.
Krupp, F., Flamm- und Bessemer-Ofen 21[illegible]
Krupp, H., Silberüberzug auf Metallwaaren 592.
Kühlmann, F., Explosion einer Platinretorte zur Concentration der Schwefelsäure 3[illegible]
Kühnemann, G., Verarbeitung des Getreidesamen 47.
Kuhara, M., Volumetrische Best. des Stickstoffs 426.
Kulmann, K. Ph., u. K. Aug. Lorenz, Umwandl. von Achat in Onyx 128.
Kupelwieser, Fr., Einfl. der Entphosphorung des Roheisens auf die Entwickelung der Eisenindustrie 105. — Entphosphorung des Roheisens 412. — Entphosphorungsprocess von Thomas-Gilchrist 587.
Kurbatoff, A., s. F. Beilstein.
Kurtz, C., Neuerungen am Apparate zur Nitrirung des Glycerin 352.
Kurz, C., Apparat zur Herstellung v. Nitroglycerin 180.
Kuss, Metallurgie des Quecksilbers in Almaden 45.
Kusz, s. Gawalovsky.

Kutscheroff, M., Oxydation der Cholsäure 133.

La Coste, W., u. A. Michaelis, Aromatische Arsenverbindungen 358.
Ladenburg, A., Künstl. Alkaloide 53. — Tropidin 207. — Hioscyamin 207. — Duboisin 207. — Beziehungen zwischen Hyoscyamin und Atropin 295. — Tropeïne 369. 570. — Alkaloide aus Belladonna etc. 449. — Homatropin 570. — Hyoscin 708. — s. C. Friedel.
Ladenburg, A., u. G. Meyer, Daturin 295.
Ladenburg, A., u. L. Rügheimer, Künstliche Bildung der Tropasäure 295.
Lagermark, G., Tetrolsäure 567.
Laiblin, Rich., Bromderivate des Nicotins 571. 708.
Lalande, F. de, Herst. grüner Farbstoffe 432. — Grüne Farbstoffe 464.
Lalieu, Prüfung von Alkalicarbonaten 77.
Lallieu, Best. des Glycerins im Biere 378.
Landmann, B., s. A. Michaelis.
Landolph, Fr., Anetholderivate 149.
Landrin, Neue Darstellungsmethode von Alaungyps oder Stuck 175.
Landsberg, Capronsäurelacton 393.
Landsberg, E., Bindung d. schwefligen Säure auf der Reckehütte 239.
Landsberg, Ludw., s. K. Stahl.
Landshoff, L., s. C. Liebermann.
Lange, G., u. Th. Steinthaler, Kohlenwasserstoff aus Sequoia gigantea 706.
Lange, R., s. E. Lippmann.
Langer, Th., u. W. Schultze, Best. u. Bedeutung der Kohlensäure im Biere 438.
Langner, H., Retortenofen mit Gasfeuerung 272.
Laroche, J. P., u. J. P. Prat, Herst. von Nickel 368.
Latschinoff, P., Cholecamphersäure u. ihre Beziehung zur Cholansäure 599. — Cholsäure 823.
Laubenheimer, A., s. H. Will.
Laur, Fr., Darst. von Aluminiumsulfat 384.
Laurent, Polarisationsinstrument 435.
Laurent, L., Saccharimeter 185.
Lavender, R., u. Jos. Richards, Verzinnen von Eisenplatten 80.
Law, James, Beize für Türkischroth 224.
Le-Bon, G., u. G. Noël, Vorkommen von Blausäure und anderer Producte im Tabaksrauch 600.
Lechartier, G., Best. der organischen Substanzen im Trinkwasser 249.
Lecher, E., u. J. M. Pernter, Absorption strahlender Wärme in Gasen und Fetten 577.
Ledderhose, G., Glykosamin 394.
Leeds, A. R., Reduction der Kohlensäure durch Phosphor 20. — Vermeintliche Bildung von Ozon bei der Krystallisation von Jodsäure 51. — Ozonisatoren 51. — Ozonisator 186. — Ammoniumnitrit 211. — Bildung von Wasserstoffsuperoxyd u. Ozon 530. — Einw. von NO_2 auf organ. Substanzen 810. — Wirkung des Lichts auf Jodide 801. — Zersetzung d. Jodide 801.
Leeds, A., u. E. Everhart, Benzolhexachlorid und Naphtalintetrachlorid 817.
Leffmann, H., Zersetzung von Wasserdampf durch Magnesium als Vorlesungsversuch 661.
Lefort, Mineralwasser von Saint-Maurice 140.
Lefort, J., Nachweis des Quecksilbers 104.
Legru, H., Neuerungen in der Erzeugung von Kalksaccharat 416.
Lehne, A., Condensation von Benzhydrol und Naphtalin 294. — p-Ditolylhydrazin 690. — p-Ditolylnitrosamin 690.
Lellmann, E., s. H. Hübner.
Lemoine, Verb. des Phosphorwasserstoffes mit Chlorwasserstoff 275.
Lenz, W., Butterprüfung 172. — Nachweis von Alaun im Mehle und Brote 221. — Gehaltsbest. des Glycerins 551.
Leod, H. M., Ozonbildung bei der langsamen Verbrennung des Phosphors 257. — Bildung von Ozon bei der langsamen Verbrennung von Phosphor 82.
Lepel, F. v., Verh. von Feuchtsäften verschiedenen Alters 56. — Pflanzenfarbstoffe als Reagentien auf Magnesiumsalz 314. — Alkanna, ein neues Reagens auf Magnesiumsalze 314.
Lesemeister, W., Apparat zur Conservirung von Bieren 352. 446.
Lesur, s. Maugin.
Letellier, A., Oxydation des Aethylalkohols durch ammoniakalisches Kupferoxyd 114.
Letts, E. A., Einw. von Natrium auf Terpentinölhydrochlorat 359.
Leube, W. O., Ammoniakausscheidung im Harn von Kranken 371.
Leuckart, Rud., Aethylharnstoff und einige seiner Derivate 201.
Leupold, W., Muffelofen zum Einbrennen von Porcellanfarben 432. — Muffelofen für Porcellanmaler 464.
Levallois, A., Soja hispida 500.
Levallois, A., u. S. Meunier, Krystallisirtes Kalkanhydrid 563.
Levinstein, J., Darst. von orangerothen Farbstoffen 384.
Levitzki, M., Reductionsmittel beim Kupferraffiniren und bei Darst. von Kupferlegirungen 208.
Lévy, A. M., s. F. Fouqué.
Levy, S., u. G. Schultz, Gechlorte Chinone 628.
Lewin, L., Zersetzung der trisulfons. Alkalien im Thierkörper 38. — Verh. der Xanthogensäure u. der xanthogensauren Alkalien im thierischen Organismus 151. — Einfl. des Glycerins auf die Eiweissverdauung 371.
Lewis, G. J., Darst. von Bleiweiss 528.
L'Hote, L., s. G. Bergeron.
Libby, A. A., Conservirung von Fleisch 240.
Lieben, A., Untersuchung von vier Turiner Wässern 327.
Liebermann, C., Constit. der Sulfurethane 312.

— Best. des Glycerins im Biere 378. — — Fluorescenz der Anthracenreihe 426. — Reductionsversuch am Anthrachinon 706.
Liebermann, C., u. A. Bischof, Dritte Anthracenmonocarbonsäure 133.
Liebermann, C., u. R. Knietsch, Aesculin und Aesculetin 706.
Liebermann, C., u. L. Landshoff, Verb. von Aether mit Phosphorsuperchlorid 325.
Liebermann, C., u. L. Lindemann, Anthracen mit Oxydationsstufen des Stickstoffes 705.
Liebermann, C., u. L. Natanson, p- u. o-Tolylsulfurethan 692.
Liebermann, C., u. Tauchert, Empirische Formel des Catechins 370.
Liebermann, C., und M. Voeltkow, Phenylsenfölglykolid 212.
Liebig, Max, Apparat zur technischen Gasanalyse 179.
Liebmann, Ad., s. O. Wallach. — Synthese von Cumol 147,
Liebreich, O., Ozon 569.
Liebschütz, M., s. H. Pellet.
Liegel, G. A. F., Retortenofen zur Herst. von Leuchtgas 352.
Liepmann, Henry, s. Rudolf Fittig.
Lincke, Th., s. A. Breuer.
Lindemann, L., s. C. Liebermann.
Lindhorst, Emailglasur 95.
Lindhorst, R., s. Ad. Claus.
Link, G., Phloroglucin- u. Diresorcinphtaleïn und deren Phtaline 690.
Lipp, A., Derivate des Isobutylaldehyds 394. 793.
Lippmann, Edm. O. v., Vork. von Vanillin in Rohzuckern 205. — Inversion d. Zuckers und über einige Eigensch. des Invertzuckers 667. 810.
Lippmann, E., u. R. Lange, Oxycuminsäure 263. — Einw. von Stickoxyd auf organische Körper 277.
Liveing, E., H., Entdeckung und Messung entzündlicher Gase in den Gruben 712.
Liveing, G. D., Spectrum des Fluorkaliums 755.
Livesey, J., u. J. Kidd, Herst. von Wassergas 441.
Ljubavin, N., Synthese der Buttersäure 739.
Lockwood, Ph. E., Arzneimittel 96.
Lockyer, J. N., Untersuchung der Metalldämpfe 33. — Kohlenstoffspectrum 754.
Lönnies, H., γ-Sulfoisophtalsäure u. γ-Oxyisophtalsäure 358. — Siehe Osc. Jacobsen.
Loew, O., Quelle der Hippursäure im Harn der Pflanzenfresser 39. — Hyppothese über die Bildung des Albumins 604. 617. — — Lecithin u. Nucleïn in der Hefe 410. — Siehe C. v. Nägeli.
Löwe, J., Brenzkatechin aus Catechu 88.
Löwig, C., Gewinnung des Zuckers aus Rüben, Rohrsaft, Melasse etc. 368.
Long, J. H., Diffusion von Salzen in wässeriger Lösung 401.
Loos, A., Einw. von Kohlenoxyd auf ein Gemenge von Natriumäthylat u. Natriumvalerianat 468. — Einw. von Kohlenoxyd oder Zinkstaub auf Natriumvalerianat für sich 468.
Lorenz, C., Methylenkaffeesäure und die daraus entstehenden Säuren 312.
Lorenz, K. Aug., s. K. Th. Kulmann.
Lorenzen, H. P., Gewinnung von Ammoniak bei der Darst. der Knochenkohle [illegible]
Losanitsch, L. M., Constit. des Tetranitrodiphenylcarbamids 519.
Lossen, F., Guanidin, ein Oxydationsproduct des Eiweisses 370.
Louguinine, W., Verbrennungswärme einiger isomeren Alkohole der fetten Reihe und des Oenanthols 739. — Verbrennungswärme des Glycerins u. des Aethylenglykols [illegible] — Verbrennungswärme einiger isomeren Alkohole der fetten Reihe und des Oenanthols 497. — Verbrennungswärme einiger Körper der fetten Reihe 675. — App. zur Best. der Verbrennungswärme [illegible]
Louis, D. A., s. E. Frankland.
Lucius, s. Meister.
Luckow, C., Anwendung des elektrischen Stromes in der analytischen Chemie [illegible]
Ludwig, E., Apparat zur Stickstoffbestimmung 445.
Ludwig, E., u. J. Mauthner, Einw. von Ammoniak in Wasser auf einige chinonartige Verbb. 627.
Lüders, R., s. Rob. Otto.
Luginin, s. Louguinine.
Lugo, Reinigung von Leuchtgas 416.
Lundvall, C. F., s. P. Claesson.
Lunge G., Bericht der englischen Sodafabrikinspection 328. — Zusammensetz. des regenerirten Mangansuperoxydes [illegible] — Zusammensetz. des Weldonschlammes [illegible] — Technisch-chemische Notizen 747. — Best. der Schwefels in Pyriten 824.
Lunge, G., u. H. Schäppi, Bildung u. Constitution des Chlorkalkes 537.
Lurie, G., s. K. Birnbaum.
Lustig, G., Continuirlicher Diffusionsapparat 76.
Lux, Fr., Maassanalytische Best. der Bleimennige 376. — Flavescin 823.
Lvoff, D., Photopolymerisation des Vinylbromürs 565. — Einw. von Zinkäthyl auf Isobutylenbromür 565.
Lyttkens, E., Samenprüfung und Samencontrole in Schweden 363.

Maberg, C. F., u. H. B. Hill, Oxydationsproducte der Dimethylharnsäure 342.
Macagno, H., Luftanalysen 225. — Tanngehalt des Sumachlaubes 362.
Macay, J. Fr. Nep., Gleichzeitige Gewinnung von Eisenoxyd und Kupferchlorid [illegible]
Mach, E., Dampfdichtebestimmung 445.
Mac-Houl, D. A., Derivate der Anthrachinonsulfosäure 295.
Mactear, J., Apparat zur Erzeugung von schwefliger Säure 95. — Best. der salp[illegible]

rigen und Untersalpetersäure im Bleikammerprocess 171. — Best. des Kohlensäuregehaltes der Luft 171. — Bildung schwefelhaltiger Mineralwässer 473.
Märcker, M., Invirtirung und Best. des Stärkemehls; spec. Gew. der Kartoffel 45. — Grenzen der Dickmaischung 76. — Siehe P. Behrend.
Märcker, M., u. Neale, Schwergährigkeit der Zuckermelassen 76.
Magatti, G., Oxydation substituirter Phenole, Tetrabromdiphenol 203.
Magerstein, V. Th., Werth stickstoffhaltiger Nährstoffe für die Entwicklung von Pflanzen 234. — Gewinnung von Weingeist aus gemischten Maischen 455. — Reservestoffe 821.
Magnier, s. Source.
Mahrenholz und Gilbert, Azosulfobenzolsäure 517.
Maissen, P., Darst. der Camphersäure 819. — Siehe R. Schiff.
Mallet, J. W., Atomgewicht d. Antimons 545.
Maly, R., Nitrososulfhydantoïn 227. — Wärmetönung bei der Verdauung 520.
Mann, C., Darst. glänzender Niederschläge auf Glas 94. — Schnelle Erkennung eines Wassergehaltes in Alkohol u. Aether 426.
Maquenne, s. A. Millot.
Maquenne, L., s. P. P. Dehérain.
Marcano, V., Neues Platinsulfocyanat 277.
Marcet, W., Best. der Kohlensäure in der Athmungsluft nach Pettenkofer's Methode 426. 615.
Marchand, F.. Methämoglobin 234.
Marchette, C., Naphtolderivate 230.
Marguerite, P., Aluminiumsulfat 545.
Marié-Davy, Kohlensäuregehalt d. Luft 417.
Marié-Davy u. A. Levy, Relation zwischen dem Kohlensäuregehalte der Luft und der Windrichtung 99.
Marignac, Erden des Samarskits 355. 755.
Markownikoff, W., Itaconsäureanhydrid 792. — Glycerin mit C_6 791.
Marmorirung d. verzinnten Eisenbleches 219.
Marpmann, Betriebsstörung einer Brauerei 360.
Marquard, Fr. W„ Darst. reiner Bierhefe 528.
Martin, A. J., u. E. Tessies, Unverbrennliche Stoffe 272.
Martin, J. C., Mahlen von Bleiweiss 528.
Martin, St., Miaculi, das flüchtige Oel von Melaleuca flaviflora 415.
Marsden, R. S., B_2Cu_3 756.
Maschinenfabrik Sangerhausen, Diffusionsbatterie für Rüben 76.
Masino, Derivate der Myristinsäure 393. — Verbb. der Myristinreihe 324.
Massenez, J., Bessemern nach Thomas-Gilchrist-Process zu Hörde 86. — Entphosphorung des Roheisens 105. — Thomas-Gilchrist'scher Entphosphorungprocess 748.
Mategczek, Ed., Cichorienkaffee 88. — Temperatur des Diffusionswassers 105.
Matejcek, E., Zuckercouleur 809.
Maugin-Lesur, Cl. Ad., Belegung v. Spiegelscheiben 47.
Maumené, E. J., Maumené, Gährung der Glykose erhaltene Säure 693. — Kohlensaures Ammoniak 341.
Mauri, Fr., Borowolframiate u. -molybdate 547.
Mauthner, J., s. E. Ludwig.
Mayer, A., Einfl. der Sauerstoffzufuhr auf die Gährung 491. — Düngung mit Kalisalzen 822.
Mayer, Jacques, Einfl. vermehrter Wasserzufuhr auf den Stoffumsatz im Thierkörper 370.
Mayer, L., Best. der arsenigen Säure 549.
Mazé-Launay, s. Pellieux.
Mazzara, G., Metamidozimmtsäure 132. — Phenyldiazobenzol 148. — Tolylphenol 148. — Dibenzylentetrabromparadimethylphenylamin 819. — p-Aethylmethylphenol 818.
Medicus, L., Dauer der Nachweisbarkeit des Phosphors bei Vergiftungen 373. — Extractionsapparat 447.
Medicus, L., und S. Scherer, Butterprüfung 397.
Méhu, C., Best. des Harnstoffes mit Natriumhypobromit 377.
Meier, Fr., u. Crafts, Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer 446. — s. J. M. Crafts.
Meissl, E., Reducirender Zucker im Rohrzucker u. Bestimmung des Invertzuckers 41. — Lactose 500.
Meister, Lucius und Brünig, Farbstoff aus Diazoverbb. 47. — Darst. von Farbstoffen durch Einw. gechlorter Chinone auf secundäre u. tertiäre aromatische Monamine 352.
Meldola, R., Farbstoffe aus den Sulfosäuren der Phenole und den Diazosulfonsäuren der Amine 528.
Melikoff, P., Einw. von Unterchloriger Säure auf Akrylsäure 52. — Oxyakrylsäure 227. — Constit. der flüssigen Chlormilchsäure und Oxyakrylsäure 393. — β-Brommilchsäure 393. — Amidomilchsäure 567.
Mencke, A. E., s. C. R. A. Wright.
Mendelejeff, D., Periodisches Gesetz 801.
Mendheim, G., s. K. Haupt.
Mengeot, A., Darst. von krystallisirtem Chromsesquichlorid mit grüner Farbe 665.
Menier, s. Vereinigte Gummi etc.
Menke, A. E., s. C. R. A. Wright.
Mensching, C., Nitrirung von Salicylanilid 346. — Siehe C. Graebe.
Menschutkin, N., Aetherification einbasischer ungesättigter Säuren 598. — Einfluss der Isomerie d. Säuren auf die Esterbildung 22. — Aetherification der ungesättigten einbasischen Säuren 166. — Structur der Sorbinsäure u. der Hydrosorbinsäure 166. — Mehratomige Alkohole 792. — Isomere Glykole 792.
Mering, v., s. Musculus.
Merrit, H. W., u. W. H. Ireland, Carburation von Gas und Luft 384.

Méry, Alfred M., Fabrication von Pigmenten 224.

Merz, V., Einw. von CO auf Alkalien 292.

Merz, V., u. J. Tibiricá, Synthetische Beschaffung der Ameisensäure 166.

Merz, V. u. Weith, Ein öliges Thiophenol 204. — Antimontrichlorid 226; Kupfervitriol 227; Wismuthtrichlorid 227. — Vorlesungsversuche 354. — Einführung von Phenolresten 500.

Mesnard, J. J. R. de Jeannel, s. H. J. E. Hennebutte.

Messerschmidt, Valeriansäurleacton 393.

Mesz, s. P. Havelka.

Meunier, St., Künstliche Darst. des Spinells und Korunds 280. — Künstliche Darst. der natürlich vorkommenden Aluminiumsilicate und Alkali-Silicoaluminate 327. — Siehe A. Levallois.

Meyer, Adolf, Peruguano 45. — Einfluss der Kohlensäurevermehrung auf die Gesammtproduction der Pflanze 54.

Meyer, Arthur, Verfälschung des Safrans 455. — Siehe F. Musculus.

Meyer, C. F., Best. der zurückgegangenen Phosphorsäure 299. — Superphosphate 504.

Meyer, E. v., Wirkung der Salicylsäure 515. — Kyanäthin und daraus hervorgehende neue Basen 676. — Siehe H. Kolbe.

Meyer, G., s. A. Ladenburg.

Meyer, Hans, s. E. Harnack.

Meyer, Lothar, Zur Geschichte der periodischen Atomistik 194. — Verdampfung ohne Schmelzung 785. — Atomgew. des Berylliums 789. — Apparat zur Dampfdichtebestimmung 769. — s. J. M. Eder.

Meyer, Paul, s. A. W. Hofmann.

Meyer, R., u. A. Baur, Hydroxylirung durch directe Oxydation 52. 680.

Meyer, V., Chemische Natur des Chlors (gegen Seelheim) 5. — Beobachtungen über Dampfdichten 257. — Dampfdichten der Alkalimetalle 259. — Calorimetrische Temperaturbest. 274. — Jod, Dampfdichte 402. 481. — Dichte des Chlors 661. — Siehe Sayboldt.

Meyer, V., und H. Züblin, Dampfdichtebestimmung in Platingefässen 4. — Kenntniss des Chlors 257. — Dichte des Bromdampfes bei Gelbgluth 257. — Platinbromid 261. — Zur Kenntniss der flüchtigen Chlormetalle 354.

Michael, A., Aethylphtalat 818. — Aethylsenföl 810. — Darst. von Methylaldehyd 793.

Michael, Arth., u. Ch. Gundelach, Synthese des Methylconiin und über die Constit. des Coniins 745.

Michaelis, A., s. W. La Coste.

Michaelis, A., u. P. Becker, Phenylborchlorid und Valenz des Bors 166.

Michaelis, A., u. B. Landmann, Constit. der selenigen Säure 340.

Michaelis, A., u. Cl. Panek, Homologe des Phosphenylchorides 312.

Miflet, s. F. Cohn.

Miller, W. v., Rouge français 207. — Neue Farbstoffe 308. 358. — Zur Kenntniss des Biebericher Scharlachs 423.

Millot, Best. des Zinks auf galvanischem Wege 104.

Millot, A., Dicalciumphosphat 276. — Synthese der Ulminkörper 298. — Zurückgehen der Superphosphate 299.

Millot, A., u. Maquenne, Gährung des aus den Rüben durch Diffuseure gewonnenen Saftes 88.

Mills, E. J., Apparat für Vorlesungsversuche 354. 771.

Miquel, Ferment der Abfallwässer 86.

Miquel, P., Atmosphärische Bacterien [illegible]

Mittelstrass, Gebr., Milchprüfer 780.

Möller, C., Filtration von Gasen und Dämpfen 432.

Möller, Herm., Cyanamidverbb. der Bernsteinsäure 647.

Möller-Holst, E., Cultivirte Spörgelarten [illegible]

Möller, J., Linaloë-Holz 152. — Mogdad Kaffee 539.

Möller, K., und Th., Reinigung von Speisewasser 240. — Reinigung von Fabrikwässern 464.

Möller, Th., s. K. Möller.

Moissan, H., Sulfide u. Selenide des Chroms 356. — Einw. von Chlor auf Chromsesquioxyd 546. — Einw. von Schwefelwasserstoff, Sauerstoff und Chlor auf Chromsesquioxyd 612. — Oxyde der Metalle der Eisengruppe 755. — s. A. Etard.

Moitessier, s. R. Engel.

Moitessier und R. Engel, Dissociationsspannung des Chloralhydrates u. Spannung des Chloralanhydriddampfes 129.

Mokrousoff, J., Quantit. Best. von As_2O_3 in vergifteten Cadavern 615.

Mond, L., Fabrication von Soda 96.

Mondesir, P. de, Vergleichung der Curven gesättigter Dämpte 193.

Monkhoven, van, Bromsilbergelatin 811.

Monnet, P., F. Reverdin, und E. Noelting, Dimethylnaphtylamin und Naphtochinon 101.

Montanproduction Deutschlands 381.

Montblanc, Ch. de, und L. Gaulard, Herst. der Ammoniaksoda 432. — Reinigung von Gusseisen 544.

Montgolfier, J. de, Derivate des Terpentinöls u. des Cymols 212.

Morawski, Th., Glycerinkitt 523.

Morgen, Aug., Zersetzbarkeit gewisser stickstoffhaltiger organischer Düngemittel [illegible] — s. P. Behrend.

Morin, H., Gelose 342.

Moritz, Glasschmelzen mit Glaubersalz [illegible]

Moritz, J., Wirkungsweise des Schwefels als Mittel gegen den Traubenpilz 363.

Morley, H. F., methylirte Dioxäthylenamine 177. 342.

Morley, H. G., Propylneurin 650.

Morrel, Gesammtproduction von Eisen und Stahl 574.

Morrell, T., Best. des Kali 826.
Morris, G. H., α-Methylhydroxybernsteinsäure 324.
Morton, H., Spectrum des Purpurin 820.
Morton, H., u. W. Geyer, β-Phenantrensulfosäure 820.
Moser, J., Galvanische Elemente 272.
Most, F. H., Verschluss für Behälter für kaustisches Natron etc. 368.
Mott, A., Absorption von Zucker durch Knochenkohle 539. — Zuckerarten des Handels 552.
Muck, Fr., Ueber Aschenbestandtheile in Steinkohle und das Einäschern überhaupt 315. — Beseitigung grosser Mengen von Chlornatrium und Chlorkalium bei Mineralanalysen 375. — Neue Mineralvorkommen 473.
Mühlhäuser, O., o-Anisidin 422. — s. C. Hell.
Müller, Al., Nitrification 363. — Oxalsäure in Runkelrübenblättern 410. — Spüljauchenrieselung bei Berlin 412. — Werthschätzung des Dachkupfers 428. — Metallplüsch 464. — Desinfection und Verwerthung faulender Abwässer durch Cultur von hefeartigen Organismen 592. — Einfl. starker Spüljauchenrieselung auf den Boden 694.
Müller, Max, Färbungen, welche Eisen- und Manganverbb. dem Glase ertheilen 747.
Müller, P., Kunstwein 88.
Müller, R., und H. Böckel, Gewinnung von Jod u. Brom 176.
Müller, Wilh. v., Hydroxylvaleriansäuren u. Angelicasäuren 177.
Müller, W., u. Edm. Geisenberger, Fabrication von Ammoniak 416. — Fabrication von Ammoniak aus atmosphärischem Stickstoff 416.
Müller, Worm., u. J. Hagen, Verhalten des Traubenzuckers zu Kupferoxydhydrat 616. — Reduction des Kupferoxydhydrates mit Traubenzucker 616. — Fehling's Lösung als qualitatives Reagens auf Zucker 616. — Empfindlichkeit d. Trommer'schen Probe 616. — Vorgang bei der Trommer'schen Probe 713.
Müller-Erzbach, W., Leuchten des Phosphors 5. — Reduction der Metalloxyde durch Wasserstoff 20. — Volumverhältnisse u. die Verwandtschaft einiger Haloidsalze 657.
Münchener Gasanstalt, Generatoröfen 272.
Müncke, R., Dampfinjectortrockenapparat 444. — s. J. Petri.
Müntz, A., Const. der thierischen Fette 453. — s. Th. Schlösing.
Muir, M. M. P., Salbeiöl 450. — Zersetzung des Chlorbariums durch Kaliumoxalat in wässeriger Lösung 81. — Wechselzersetzung von Chlorbarium und Kaliumoxalat 274 — Chemisches Gleichgewicht 321. 481. — Aetherisches Salbeiöl 760.
Muir, M. P., und C. Slater, Einfluss des Wassers 81. — Einfluss des Wassers auf den Verlauf chemischer Reactionen 274.
Mulder, E., Zur Kenntniss der Ureïde: Sulfuramidobarbatursäure 170.
Munger, G. G., Schmiermittel 96.
Munk, J., Physiologische Bedeutung u. das Verh. des Glycerins im thierischen Organismus 151. — Resorption der Fettsäuren 372.
Musculus, u. v. Mering, Umw. der Stärke u. der Glykogene durch diastatische Fermente 408.
Musculus, F., u. A. Meyer, Erythrodextrin. 809.
Mylius, E., Herst. von Flüssigkeiten von best. Volumgewichte 401.

Nägeli, C. v., Wärmetönung bei Fermentwirkungen 600.
Nägeli, C. v., u. O. Loew, Fettbildung bei den niederen Pilzen 231.
Nagel u. Kämp, Trockenofen 240.
Nakamura, s. Teikichi.
Narjes-Bender, Fortschritte bei Entphosphorung des Roheisens 431.
Nasini, R., s. G. Carnelutti.
Natanson, S., Fittica's viertes Nitrophenol 263.
Natanson, L., s. C. Liebermann.
Naumann, Alex., Best. des Chlors im Chloralhydrat 171. — Verhältniss von Moleculargewicht und Dampfdichte 274. — Dissociationsgang des Joddampfes 481.
Naylor, Volumetrische Best. der Arsensäure 315.
Neale, A. T., Zwei Azosulfotoluolsäuren 569. — s. M. Märker.
Negri, A. del, u. G. del Negri, Rubidin 135.
Negri, G. del, s. A. del Negri.
Nencki, M., Empirische Formel des Skatols 8. — Theorie der Harnstoffbildung gegen Salkowski 453. — Skatolbildung 659.
Nencki, M., und P. Giacosa, Oxydation des Benzols durch Ozon u. die Oxydation im Thierkörper 695. — Oxydation der aromatischen Kohlenwasserstoffe im Thierkörper 695.
Nencki, M., u. F. Schaffer, Chem. Zusammensetzung der Fäulnissbacterien 24.
Nessler, J., Extractbestimmung im Wein 45. — Flüssigkeit zum Aufbewahren von Pflanzenpräparaten 54.
Neumann, K. C., Prüfung der Rübe mit dem Scheibler'schen Apparate 106.
Neumann, M., Kunstwolle 224.
Neuss, Chr., Reduction organischer Stoffe zu einem luftbeständigen Pulver 240.
Nevile, R. H. C., u. A. Winther, Orthotoluylurethan, Orthotolylisocyanat und Diorthotolylharnstoff 132. — Die sechs möglichen Dibromtoluole und deren Derivate 343. — Constit. der Producte der Einw. von Brom u. Salpetersäure auf aromatische Amidokörper 421. — Die sechs Tribromtoluole und das Pentabromtoluol 421. — Aromat. Amidosulfosäuren 817.
Nevole, M., Oxydation des primär-tertiären Butylglykols 469.

Nickels, B., Oxydation des Anthracens zu Anthrachinon 71.
Niederstadt, B. C., Ichaboe-Guano 54.
Nietner, H., u. K. Zimmermann, Kohlenoxyd als Conservirungsmittel für Fleisch 39.
Nietzki, R., Toluylendiamine 53. — Einige Derivate des Xylols 343. — Die durch Einw. von Naphtol auf Diazobenzol entstehenden Farbstoffe 358. — Theerfarbenindustrie 455. — Biebericher Scharlach 819.
Nilson, L. F., Platinjodonitrite 261. — Atomgewicht u. einige charakteristische Salze des Ytterbiums 563. — Atomgewicht und die wichtigsten Eigensch. des Scandiums 612.
Nilson, L. F., u. O. Pettersson, Atomgew. und die wichtigsten Eigensch. des Berylliums 612. — Molecularwärme und Molecularvolumina der seltenen Erden u. deren Sulfate 612.
Nobbe, Fr., Natürliche Farbe der Cultursamen als Kriterium ihres Gebrauchswerthes 363.
Nivet, Einw. der Ammonsalze auf kohlens. Kalk 420.
Nobel, A., Concentration von Schwefelsäure 544. — Explosivstoff 544. — Reinigung von Gusseisen 544.
Noël, G., s. G. Le-Bon.
Nölting, E., s. F. Reverdin. — s. P. Monnet.
Nolte, R., Best. des Chlors im Samen und Futterkräutern ·43.
Norden, C. v., Quant. Spectralanalyse 103.
Norrington, Ch., Chargiren der Pyritöfen 128.
Nowotny, V., Rübendiffuseur 76.

Obermayer, A. v., Diffusionscoëfficienten der Gase 465.
Oechsner, W., u. L. Koninck, Pyridinbasen 679. — Darst. von reinem Dimethylresorcin 689.
Ofenheim, V., Bleichen von Fetten 544.
Offer, H., Kryohydrate 482.
Offret. J., Dichte des flüssigen Sauerstoffes 417.
Ogies, J., Neues Siliciumhydrür 66.
Oglioloro, A., Phenylcumarin 132. — p-Oxymethylphenylzimmtsäure und Oxymethylstilben 230.
Oglivie, Th. R., s. Al. Scott.
Ogloblin, V., Handelssorten amerikanischen u. russischen Petroleums 748.
Olschewsky, W., Bunzlauer Geschirrfabrication 95. — Zur Kenntniss der Thone u. Thonwaaren 239.
Orloff, P., Quantitative Best. von Quecksilber in thierischen Leichnamen 615.
Orth, Bodenkundliche Mittheilungen 46.
Osann, F., Benutzung von Destillationsgasen beim Schmelzen in Flussstahlflammenöfen 336.
Osborne, Das ätherische Oel der Eucalyptusarten 92.
Osmünde, s. W. Knauer.
Ossikowszki, J. v., Chemische Constit. des Tyrosins u. Skatols 263. — Zimmtaldehyd als Spaltungsproduct bei der Fibrin-Pankreasverdauung 265. — Schwefelarsen als Gift 826.
Ossipoff, A., Reduction der Dibrombernsteinsäure 647.
Ostwald, W., Chem. Affinitätsbest. 657. — Volum-chemische Studien 801.
Ottmann, Osc., s. Ferd. Heckel.
Otto, R., Const. der Sulfinsäuren 483. — Synthese von Aethern der Thiosulfosäuren 484. — Quecksilber- u. Bleiäthylmercaptid 500. — Toluolmetasulfonsäure 501. — Aromatische Mercaptane 519. — Auffindung des Zinks bei gerichtlich-chem. Untersuchungen 711.
Otto, Rob., und G. Gäbler, Vergleichende Untersuchung einiger Sorten v. Magnesia carbonica 661.
Otto, Rob., und R. Lüders, Schwefelhaltige Benzylverbindungen 519.
Oudemans, A. C., Conquinamin 758.
Owens, M. E., s. F. W. Clarke.

Pabst, A., s. Ch. Girard.
Pabst, J. A., Continuirliche Methode zur Darst. des Essigsäureäthyläthers 3[illegible] — Oxydation des Mannit 792.
Pabst, Girard u. Dietz, Einw. von Nitrodimethylanilin auf Anilin oder dessen Derivate 101.
Panebianco, R., Krystallform des Nitrothymols 344.
Panek, Cl., s. A. Michaelis.
Papasogli, G., Unterscheidung von Cobalt u. Nickel 250.
Parcus, s. Drechsel.
Parker, J. Sp., Versch. Zustände des Kohlenstoffes im Stahle u. deren Einfl. auf die Färbung der Lösung bei der Eggertz'schen Kohlenstoffbest. 711.
Parkes, H., Verarbeitung der Nitrocellulose 544. 544.
Parnell, Darstellung von Zinkoxyd 48.
Parnell, Edw. W., Fabrication von Kali [illegible] — Fabrication von Zinkpigment 384.
Passavant, S. C., s. E. Erlenmeyer.
Pastrovich, P., s. H. Schwarz.
Paternò, E., Lapacinsäure 134. — Stereocaulon vesuvianum 758.
Paternò, E., u. F. Canzoneri, Alkoholderivate des natürlichen u. synthetischen Thymols 148. — Derivate des Thymols 818.
Paternò, E., u. P. Spica, Cymolcarbonsäure 130. — Cymol aus Cuminalkohol 14[illegible]
Patrouillard, Best. des Theïns im Thee 4[illegible]
Pauli, T., Uebergang der Salicylsäure in die Milch der Wöchnerinnen 152.
Paur, Fr., Entschwefelung von Schwefelkiesrückständen 416.
Pavesi, C., Borsaures Chinoïdin 296.
Pavlevsky, Säure des Viscum album 7[illegible]
Pawlewski, Br., Geschwindigkeit der Reactionen 274.
Peake, W. A., s. R. Warington.

Pebal, L. v., Das chemische Institut der k. k. Universität Graz 401.
Pechiney, A. R., Gewinnuug von Schwefel als Nebenproduct der Sodafabrication 608.
Pechmann, H. v., Constitution des Anthrachinons 24. — Verbb. der o-Benzoylbenzoësäure mit Phenolen 692.
Peckham, S. F., und C. W. Hall, Lintonit 217.
Peirce, G. K., s. Edgar F. Smith.
Peitzsch, B., W. Rohn u. P. Wagner, Best. der Phosphorsäure 825.
Pekelharing, C. A., Beitrag zur Kenntniss des Peptons 603.
Peligot, E., Eigenschaften der Glykose 34. — Lävulinsaurer Kalk 117. — Das Saccharin 395.
Pellegrini, N., Physikalisch-chemische Bodenanalyse 347.
Pellet, Constanz der Zusammensetzung gewisser Pflanzen 410.
Pellet, H., Vork. von Ammoniak in den Pflanzen 361. — Verhältniss der Mineralsubstanzen zu den Stickstoffverbindungen in der Zuckerrübe 363. — Verhältniss zwischen Stärke, Phosphorsäure u. Mineralsubstanzen in der Kartoffel 504.
Pellet, H., u. M. Liebschütz, Zusammens. der Rübensamen 505.
Pellieux u. Mazé Launay, Jodindustrie 61.
Pellieux, J., u. E. Allary, Anwendung des Dialysators zur Extraction des Jods aus dem Varech 714.
Pendelton, Fr. P., s. J. Sp. Howard.
Penfield, S. E., Zusammensetzung des Childronits 314.
Perkin, A. G., p-Ditolylguanidin 533.
Perkin, W. H., Mauveïn u. verwandte Farbstoffe 101. — Analyse stickstoffhaltiger organischer Körper 103. 249. 346. 536. — Oxydationsproducte des p-Toluidins 532. 629. — Dibromanthrachinon u. davon abstammende Farbstoffe 706.
Perkin, W. H., u. W. Hodgkinson, Einw. von Natrium auf Essigsäurephenoläther 422. 628.
Pernter, J. M., s. E. Lecher.
Perrey, A., Kaligehalt im Thone der Ackererden 234.
Pesci u. Stroppo, Nachweis des Phosphors im Harne 380.
Petermann, Zurückgegangene Phosphorsäure 45.
Petermann, A., Anwesenheit der Samen der Kornrade (Lychnis Gythago) im Getreidemehl 376.
Peto, S. A., Graphittiegel 96.
Petraeus, C. v., Fabrication v. Aluminiumsulfat 544.
Petri, W., s. R. Anschütz.
Petri, J., u. R. Müncke, Apparat zur Best. des Wassergehaltes der Milch 191.
Petrieff, B., Einw. von Brom auf Malonsäure 597.
Pettersson, O., s. L. F. Nilson.
Pettersson, O., u. G. Ekstrand, Untersuchung des Gaszustandes wasserfreier u. wasserhaltiger Ameisensäure u. Essigsäure 469. — Kritik der Meyer'schen Dampfdichtebestimmungsmethode 481. — Apparat zur Best. der Dampfdichte 772.
Pfeiffer, Jul., Will. Fitz-Charl Mac Carty u. Talleyrand-Perigord de Sagan, Phosphorescirende Pulver 224.
Pflüger, E., Best. des Harnstoffes 251.
Philipp, Jul., u. P. Schwebel, Wolframbronce 51.
Philipps, C., Untersuchung eines Brunnenwassers auf die bei der Leuchtgasfabrication vorkommenden Abfallstoffe 104.
Phipson, T. L., Palmellin u. Characin 71. — Neue und alte Ansichten über den status nascens 49. — Aufbewahrung der Palmellinlösung 410.
Piccard, J., App. zur Dampfdichtebest. 775.
Piccard, P., Verdampfung von Salzlösungen 48.
Pichler, A., Schachtofen zur Gewinnung v. Quecksilber aus den Erzen 748.
Pickering, S., Einw. von Jod auf unterschwefligsaures Natron 103. 347.
Pictet, A., Darst. der Isodibrombernsteinsäure, ihr Anhydrid u. ihre Aether 647. — s. Anschütz.
Pictet, R., s. C. de Candolle.
Pierre, J., Fabrication von Phosphor 384.
Pistoja, B. de, L. Steffen u. J. Drucker, Gewinnung von Zuckerkalk 368.
Pitkin, E., Neue Platinkaliumsalze 277.
Pitsch, O., Ueber dem Boden durch Alkalien entziehbare Humusstoffe 745.
Planchon, G., Stammpflanzen des Curare 152. — Structur des Holzes und der Rinde der Strychnos-Arten 152.
Plimpton, R. P., Amylamine des inactiven Amylalkohols 650. — Einw. von Ammoniak u. Aminen auf Naphtachinon 758.
Ploechl, J., Doppelsalz von ameisens., essigs. Blei 646.
Ploeg, B. J. v. d., Bedeutung des oxals. Kalkes für die Pflanze 72.
Plohn, S., s. W. Suida.
Pochin, W., Eisenschlacke vom Entphosphorn als Dünger 96.
Podwissotzki, v., Emetin 34.
Pöhl, Alex., Pilocarpin 213.
Poirrier, A. J., u. D. A. Rosenstiehl, Metallüster auf Webstoffen 224.
Polis, A., Cubischer Alaun 261.
Polstorff, K., Einw. von Kaliumferricyanid auf Morphin 134. — Einw. von Kaliumferricyanid auf Methylmorphinjodid 134. — Einw. von Benzoylchlorid auf Morphin 135. — s. K. Broockmann.
Porumbaru, Gelose 395.
Posen, Ed., Phenylacetamid 131.
Post, Jul., Zur Kenntniss der freiwilligen Oxydation des Manganoxyduls 207. — Zusammensetzung d. Weldonschlammes 207. 522. — Einw. der Schwefelsäure auf Phosphate 207. — Substit. Nitro- und Amidobenzole 817.

Post, Jul., u. E. Hartung, Producte der Sulfurirung isomerer Nitramide und Diamidobenzole 147.
Post, J., u. L. Holst, Benzoylirte Sulfamidophenole 344.
Potilitzin, Gegenseitige Verdrängung d. Haloide 129.
Potilitzin. A., Einw. von trockenem H auf Haloidsalze 20. — Verdrängung d. Chlors im Kaliumchlorid durch Brom 611. — Doppelte Zersetzung bei Abwesenheit von Wasser 580. — Einw. von Wasserstoff auf die Haloidsalze des Silbers 626.
Pott, R., Untersuchungen über die Wachsthumverhältnisse der Leguminosen 361.
Poulin, P., Scheidung wollener und baumwollener Gespinstfasern 416.
Pourcel, A., Entphosphorn des Eisens 15.
Prat, J. P., s. J. P. Laroche.
Prätorius, G., Salze der Chlorbromsäure 113. — Zur Kenntniss des Cyanamids 245.
Preis, K., Einw. von Salzsäure auf Spodium 106.
Preis, K., u. B. Raymann, Dichromsaure Salze 261. — Einw. von Jod auf aromatische Verb. mit langen Seitenketten 263.
Prescott, A. B., Kalium- und Natriumaluminat 612. — Zinkoxyd in alkalischer Lösung 625.
Preusse, C., Verh. des Vanillin im Thierkörper 411. — Inhalt einer Lymphcyste 601.
Pribram, Rich., u. Al. Handl, Spec. Zähigkeit der Flüssigkeiten u. ihre Beziehung zur chemischen Constitution 182.
Pribytek, C., Oxydation des Glycerins mittels Salpetersäure 739. — Oxydation des Erythrits 739.
Pringsheim, Das Hypochlorin und die Bedingungen seiner Entstehung in d. Pflanze 9. — Lichtwirkung u. Chlorophyllfunction der Pflanze 27.
Prinz, H., s. P. Wagner.
Prochazka, G. A., Wahrscheinliches Vork. von Norwegium im amerikanischen Blei 662. — s. H. Endemann.
Production der Bergwerke und Salinen in Preussen im J. 1878 63.
Prunier, L., u. E. Varenne, Producte aus den Petroleumrückständen 359. 548.
Püttbach, W., Molybdänacichloride 165.

Quaglio, Jul. v., s. Ferd. Versmann.

Raabe, A., Ratanhiagerbsäure 818.
Radenhausen, s. Danilewsky.
Radenhausen, P., s. N. Gerber.
Radig, J., Düngepulver aus menschlichen Excrementen 432.
Radziszewski, Br., Phosphorescenz organ. u. organisirter Körper 585.
Raffy, T., Einfl. des Bleiessigniederschlags auf die Polarisation der Melasselösungen 380.
Ramdohr, Gebr., Entchlorung des Chlormagnesiums 544.
Rammelsberg, C., Zusammensetz. des Glimmers 138. — Vespium u. Norwegium [illegible] — Moleculare Erscheinungen am Zinn u. Zink 507.
Ranke, J., Nahrungsbedarf des Mensch[en] 151.
Ransome, Fr., Schlackencement 719.
Raoult, F. M., Erstarrungspunkt alkoholischer Flüssigkeiten 595. — Gefrierpunkt alkoholischer Flüssigk. 791.
Ráthay, Emr., Nektarabsondernde Trichome einiger Melampyrumarten 216.
Raumer, E. v., u. Ch. Kellermann, Function des Kalks im Leben der Pflanze 363.
Raynaud, H., Best. des Glycerins im Weine 378.
Raymann, B., s. K. Preis.
Reade, F. Th., Entphosphorn von Roheisen 416.
Rechenberg, C. v., Verbrennungswärme organ. Körper 514. 676.
Reichardt, E., Erde von einem Gottesacker 39. — Grosslüderer Mineralquelle bei Salzschlirf 281. — Qualitative u. quantitative Best. des Arsens in kleinsten Mengen durch Arsenwasserstoff als Ersatz d. Probe von Marsh 615. — Anwendung des Broms in der Analyse 709. — Mittheilungen zur Gesundheitspflege 746. — Bestimmung v. As, Pb, Cu etc. im Harn [illegible]
Reiche, A., Extraction der Maisstärke [illegible]
Reiche, H. v., Azodisulfobenzolsäure [illegible]
Reichl, C., Färbende Substanz im Schwefelkohlenstoffe 420.
Reidemeister, A. W. v., Lävulin, Triticin u. Sinistrin 808.
Reimer, C. L., Kenntniss des α-Toluylamid[s] 309. — Einw. von Brom auf Benzylcyanid u. Phenylessigsäure 311.
Reinecke, Wirkung der Knochenkohle [illegible]
Reinhold, H., s. A. Christians.
Reinitzer, B., u. H. Goldschmidt, Einwirk. einiger Metalle und Metalloide auf Phosphoroxychlorid 419.
Reinitzer, R., Apparat zur Stickstoffbestimmung 443.
Reinsch, H., Antimonhaltiger Braunstein [illegible] — Zur Kenntniss der Steinkohle [illegible]
Reiset, J., Kohlensäuregehalt der Luft [illegible] 580. — Apparat zur Best. der Kohlensäure in der Luft 447.
Reithofer, s. Vereinigte Gummi- etc.
Remont, A., Nachweis u. Best. von schweren Mineral- u. Harzölen 428.
Remsen, J., Oxydation der Sulfaminmetatoluylsäure 264. — s. L. B. Hall.
Renard, Ad., Einfluss der Elektrolyse auf das Terebenten 212. — Elektrolyse des Benzols 626. — Destillationsproducte des Colophoniums 708.
Rennie, Edw. H., Doppelsalze der Mecon-säure 706. — s. C. R. A Wright.
Retinol 221.
Reverdin, F., s. P. Monnet.
Reverdin, F., u. E. Nölting, α- u. β-Stellung im Naphtalin 133.

Reye, G. W., Filterplatten 464.
Reyer, E., Zinn in Birma, Siam und Malacca 44. — Zinn in Tasmanien u. Australien 119.
Reymann, S., Product der Einw. von Königswasser auf Orcin 344.
Riban, Einwirkung v. Zink auf Benzaldehyd 130.
Richard, A., Pyridinbasen 84.
Richards, Jos., s. R. Lavender.
Richards, W., Basische Ziegel als Ofenfutter 14.
Richter, M., Dinaphtylmethan 705.
Rickmann, J. P., Darst. von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft 240. 368.
Riddel, W., Conservirung v. Milch, Fleisch etc. 384.
Ridout, R. H., Bildung von Ozon bei der Verbrennung von Leuchtgas 226.
Riebeck, C. A., Erzeugung von Leuchtgas 352. — Reinigung von Mineralölen 464.
Riedel, C., Constitution des Nitrosodimethylmetatoluidins 149.
Riemsdijk, A. D. v., Strahlen d. Goldes 449.
Rjabinin, Methyl- u. Aethyläther des Diallylcarbinols 114.
Riley, F., Basische Ziegel als Ofenfutter 14.
Rillet, A., s. E. Ador.
Risler, s. Schützenberger.
Ritthausen, H., Eiweisskörper versch. Oelsamen 230. — Stickstoffgehalt des Sumpfbodens 412.
Rivnac, K., Saturation 811.
Roberts, G. Mc., Explosivstoff 416.
Roberts, W., Die Peptone als Nahrungsmittel 533.
Rocher, Asbestkohle 15.
Rocholl, Abscheidung der Kieselsäure 550.
Rocques, X., Einw. des Wassers auf Zink, Kupfer u. Blei 546.
Röhrig und König, Presse für ausgelaugte Rübenschnitzel oder ähnliche Stoffe 272.
Römer, H., s. E. Schunck.
Roessler, C., Eine neue massanalytische Bestimmungsmethode des Mangans und des Cobalts 250.
Rogalski, Analysen von Chlorophyll 361.
Rohn, W., s. B. Peitzsch.
Rood, O. N., Sprengelpumpe 773.
Rose, A., Darst. von kaustischem Baryt aus Schwefelbarium 560.
Rosenfeld, M., Nichtexistenz des Kaliumkupferoxydes u. zwei neue basische Kupferchromate 626. — Vorlesungsapparate 777.
Rosenstiehl, A., Constit. des Rosanilins und analoger Farbstoffe 309. 403. — s. A. J. Poirrier.
Roser, L., s. O. Fischer.
Rosicki, Joh., Darst. der Isobernsteinsäure 177. — Isosuccineïn des Resorcins 505.
Rosicky, W., Optische Eigenschaften des Russes 100.
Ross, W. A., Löthrohrprobe auf Phosphor 373.
Rossbach, J., u. B. v. Anrep, Physiologischer Antagonismus der Gifte 86.
Roster, G., Best. des Schmelzpunktes organischer Körper 321.
Rubner, Nährwerth verschiedener Nahrungsmittel 151.
Rudolph, Ch., Product der Einw. von Eisenchlorid auf α-Diamidobenzol 52. — Rübenschnitzelpresse 76. — o-Nitrobenzaldehyd 248.
Rücker, Aug., Zur Geschichte der Methylcrotonsäure 116.
Rüdiger, A., Eisanalysen 697.
Rüdorff, Fr., Best. des atmosphärischen Wasserdampfes 192.
Rügheimer, L., s. A. Ladenburg.
Rümpler, A., Entfernung pectinartiger Stoffe aus anorganischen Salzlösungen 432. — Darst. von gyps- u. eisenfreier Magnesia aus rohem Chlormagnesium 432. — Wiedergewinnung der Magnesia aus Scheideschlamm 464.
Rütgers, Bestandth. des Steinkohlentheeres 350.
Rust, Ph., Schweissen des engl. Gussstahles 415.

Saalfeld, E., Palembangbenzoë 373.
Saarbach, L., Einw. von Phenolen auf halogensubstituirte Fettsäure 246.
Sabanejeff, A., Siedepunkte der Haloidderivate des Aethans u. Aethylens 645.
Sabatier, P., Thermochem. Untersuchung über die Erdsulfide 353. — Thermische Untersuchungen über die alkalischen Polysulfide 562.
Sachs, Fr., Saftquotienten d. Zuckerrübe 106.
Sachsse, R., Chlorophyll 741.
Sakurai, J., Metallverb. zweiwerthiger CH-stoffe 808.
Salkowski, E., Theorie der Harnstoffbildung 86. — Wirkung der unorganischen Säuren und der Fleischnahrung 371. — Verh. des Rohrzuckers zu Silberoxyd 394. — Zur Kenntniss des Kreatinins 421. — Demonstration von präformirtem Urobilin im Harn 426. — Reducirende Substanz im Benzoëharne 451. — Theorie d. Harnstoffbildung 453. — Fütterungsversuch mit Glykokoll 603. — Quantit. Best. der Schwefelsäure im Harne 616.
Salkowski, E., u. H. Salkowski, Fäulnissproducte des Eiweisses 215.
Salkowski, H., s. E. Salkowski.
Salomon, F., Gehaltsermittelung gefärbter Säuren 181.
Salomon, G., Hypoxanthin aus Eiweiss 520.
Sanders, Fr., s. L. Dankwerth.
Sarauw, Gebromte Chinone 178.
Sarrau und Vielle, Explosionsgase einiger Sprengmittel in geschlossenen Räumen 391.
Sauer, E., s. W. Städel.
Savary, J., Destillirapparat 93.
Savigny, M. E., u. A. Ch. Cellineau, Vegetabilischer Farbstoff 560.
Sayboldt u. V. Meyer, Petroleumprüfer 266.
Saytzeff, Al., Reductionsproduct des Succinylchlorids 484.

Scerbakoff, Einw. von Zinkpropyl auf Butyrylchlorür 646.
Schaal, Paraffin als Schutzmittel für Holz, Metalle etc. 527.
Schabowna, A., Harnstoffmengen, welche im Kindesalter unter normalen Verhältnissen und bei versch. Diät ausgeschieden werden 370.
Schäppi, H., s. G. Lunge.
Schaffer, F., s. M. Nencki.
Schaffner, M., Extraction der kupferhaltigen Pyritabbrände 87.
Scheibe, Edm., Darst. der borcitronensauren Salze 759.
Scheibler's elektrischer Thermoregulator 180.
Scheibler, C., Apparat zum Auslaugen von Zucker aus Rüben 47. — Vork. von Vanillin in gewissen Rübenrohzuckern 263. — Oxalsäuregehalt d. Runkelrübensamens 410.
Schenk, S. L., Einfluss des Lichtes auf die Entwickelung u. den Stoffwechsel d. Thiere 235.
Scherer, S., s. L. Medicus.
Schering (Act.-Ges.), Gerbsäure in krystallähnlichen Nadeln 656.
Schertel, A., Prinsep'sche Legirungen 210. — Schmelzpunkte 210. — Gase aus den Pilz'schen Oefen 218.
Scheurer-Kestner, Ein bei der Brotbereitung sich bildendes Verdauungsferment 214. — Löslichkeit des Platins in Schwefelsäure 564.
Schiff, H., Farbstoffbasen aus Furfurol 325. — Digallussäure 358. — Apparat zur Stickstoffbestimmung 444. — Aesculin- u. Aesculetinderivate 820.
Schiff, R., Bromnitro-, Nitro- u. Amidocampher 630. — Einw. von Chlorzink auf Bromcampher 630. — Stellung des Broms im Bromcampher 630.
Schiff, R., u. P. Maissen, Constit. d. Camphergruppe 819.
Schiffer, J., Vorkommen u. Entstehung von Methylamin u. Methylharnstoff im Harne 602.
Schillinger, A., s. Ad. Baeyer.
Schimek, s. Kappus.
Schippang u. Wehenkel, Unjodirtes u. jodirtes Collodium 560.
Schirokoff, β-Dipropyl- u. β-Diäthyläthylenmilchsäure u. Oxydation des Allyldimethylcarbinols u. Diallylcarbinols 116.
Schlicht, E. v., Herstellung der Gelatineemulsion 120.
Schlösing, Th., Kohlensäuregehalt der Luft 529.
Schlösing, Th., u. A. Müntz, Nitrification 8. 72.
Schmidt, E., Daturin 295.
Schmidt, Herm., Darst. des neutralen Essigsäureglycerinäthers 166.
Schmidt, M. v., s. L. Barth u. H. Weidel.
Schmidt, Ernst, u. C. Faass, Mercurialin 102.
Schmidt, H., u. G. Schultz, Diphenylbenzole 570.
Schmidlin, J., Drucken m. Anilinschwarz [illegible]
Schmidt-Mühlheim, A., Physiologie des Peptons 453.
Schmöger, M., Drehung des Milchzuckers 809. — Milchzucker 808.
Schnapp, H., Diäthylbetaoxybuttersäure [illegible]
Schneider, G. H., Umkehrung der Rotationsrichtung der gewöhnlichen Aepfelsäure [illegible]
Schneider, R., Arsenfreies Wismuthm[illegible] 20. — Ueber das Atomgewicht des Antimons 595.
Schober, J., Gebläselampe 443.
Schönach, J., Löslichkeit von Gemischen aus Chlornatrium und Chlorkalium [illegible]
Schöne, Em., Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes 340; Verh. des Wasserstoffsuperoxydes zu Jodkalium 340. — Zusammensetzung des Bariumsuperoxydhydrates 341. — Ozongehalt der Luft; die Ozonometer 593. — Beweise, welche man für die Anwesenheit des Ozons in der atmosphärischen Luft angeführt hat 661. — Beobachtungen in der atmosphärischen Luft mit Thalliumpapieren 661.
Scholz, Th., s. Fr. Ströhner.
Scholz, Th., u. L. Thieme, Gewinnung des bei der Coakesfabrication entweichenden Ammoniak 186.
Schorer, T., Druckregulator für Leucht[illegible] 437.
Schorlemmer, C., Normale Paraffine [illegible] — Siehe R. S. Dale.
Schott, F., Trockenofen 240.
Schrader, E., Analysen einiger Biere [illegible]
Schrader, K., und O. Dumcke, Schm[illegible] von Copal 16.
Schraube, C., s. Ad. Bayer.
Schreder, Jos., Rufigallussäure 503. — S. L. Barth.
Schreiber, T., Glühofen für Knochenkohle [illegible]
Schreiber, W., o-Chlorbenzparatoluid [illegible]
Schreiner, L., Reaction von Chlorkohlensäureäther auf einige Aminbasen [illegible] — Metamerie 789.
Schröder, H., Uebereinstimmung der Sauerstoffstere 5, 4 mit der Chlor-, Brom- und Jodstere 161. — Dichtigkeitsmessungen fester organischer Verbb. 481. — Volumconstitution flüssiger Verbb. 657.
Schröder, J., Schädigung der Vegetation durch saure Gase 46.
Schrötter, H., s. Aug. Kekulé.
Schucht, L., Elektrolyse 374.
Schülke, J., Luftdichter Stoff f. Gasmesser [illegible]
Schützenberger, P., Verbrennung v. Schwefel in trockenem Sauerstoffe 82.
Schützenberger u. Risler, App. zur Best. des O 770.
Schuhmeister, J., Diffusion von Salzlösungen 209.
Schuler, J., Cobaltidcyanverbindungen [illegible]
Schulerud, L., Einw. der Salzsäure auf organische Amide 650.
Schultz, A., Die antiseptischen Wirkungen der Salicylsäure 248.
Schultz, G., Constitut. des Phenanthren[illegible]

670. — Siehe H. Schmidt. — Siehe S. Levy,
Schultze, W., Extract- u. Maltoseausbeute aus Malz 439 — Siehe Th. Langer.
Schultzen, A. de, Darst, des Analcim 473.
Schulz, H., s. C. Binz.
Schulze, E., Best. der N-haltigen und N-freien Substanz in Futtermitteln 45. — Best. der Stickstoffverbb. in Futtermitteln 378. — Siehe O. Wallach.
Schulze, E., u. J. Barbieri, Eiweisszersetzung in Kürbiskeimlingen 38.
Schulze, H., Vorlesungsapparat 186. — Oxydation von Haloidsalzen 339. — Flüssiger Schwefelphosphor 595.
Schunck, E., Purpur der Alten 571. 708. — Modificirtes Chlorophyll v. Eucalyptus.
Schunck, E., u. H. Römer, Zersetzung des Pflanzenindicans 132. — Zersetzung der Rubiansäure 133. — Erkennung des Alizarins, des Isopurpurins und des Flavopurpurins 172.
Schuwirth, E., Benzenylamidophenylmercaptan 532.
Schwartz, N., Tabaksinfusbacterien 821.
Schwartz, V., Nachweis von Blut in Flüssigkeiten, Harn, Zeug und Erden 251.
Schwarz, H., Gefärbte Derivate des Orcins 170. — Ueber einen neuen Farbstoff aus dem Orcin, das Homofluoresceïn 345. — Apparat zur Stickstoffbestimmung 445. — Darstellung der Orcincarbonsäuren sogen. Pseudoorsellinsäure 690.
Schwarz, H., u. P. Pastrovich, Zur Elementaranalyse von organischen Salzen der Alkalien und alkalischen Erden 709.
Schwarzenbach, V., Ein neuer Schüttelapparat 180.
Schwebel, P., s. Jul. Philipp.
Schwing, P., Kaffeesurrogat 80. — Saladinkaffee 176.
Scott, A., s. J. Dewar.
Scott, J. D., s. Al. Scott.
Scott, M., J. D. Scott und Th. R. Oglivie, Reinigung von Zuckerlösung 560.
Seculic, M., Quelle der elektricitätserregenden Kraft 146.
Seegen, J., und F. Kratschmer, Natur des Leberzuckers 600. — Zuckerbildung in der Leber 600.
Seelheim, F., Durchlässigkeit d. Bodens 821.
Seger, H., Dachsteinglasur 95. — Zusammensetzung einiger ausländischen Massen für Hartporcellan 748.
Seibt, E., Kalkbest. in Zuckersäften 550.
Selmi, F., Darst. arsenfreier Schwefelsäure 210. — Die bei der Fäulniss des Eiweisses auftretenden alkaloidartigen Körper 215. — Lösungsmittel für arsenige Säure 226; Darst. von Wasserstoff 226. — Nachweis von Phosphor 824.
Semlianizin, Allylmethylpropylcarbinol 115.
Senator, H., Producte der Darmfäulniss bei Neugeborenen 86.
Senhofer, C., u. C. Brunner, Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren 263. — Verh. von Pyrogallussäure und Gallussäure zu kohlensaurem Ammon 531.
Sennecke, W., Spiritusdestillationsappar. 93.
Servois, E., u. M. Teltgen, Reinigung des Roheisens 352.
Sestini, F., Chemisch-physikalische Analyse der Thonböden 346. — Sacchulmin und Sacchulminsäure 810. — Ulminsubstanzen 810.
Seyfferth, A., Entleeren der Knochenkohlen-Glühöfen 272.
Shenstone, W. A., Igasurin 369.
Shephard, Ch. U., Mineralogische Notizen aus Nord-Amerika 632.
Sie, G. Dal, Insectenpulver 152.
Sieber, N., Angebliche Umwandlung des Eiweisses in Fett beim Reifen des Roquefortkäse 264.
Siemens, C. W., Basische Ziegel als Ofenfutter 14. — Wirkung des elektrischen Lichts auf die Vegetation 821. — Dynamoelektrischer Schmelzofen 776.
Siemens, F., Regenerativbeleuchtung 329.
Siemenski, J. v., s. R. Anschütz.
Siepermann, O., s. W, Staedel.
Siewert, Stärkemehlgehaltsbestestimmung d. Kartoffel 318.
Siewert, M., Lapacinsäure 134.
Silber, P. G., Einw. von HCl auf Ultramarine 789.
Simácek, J., Bömischer Wein 106.
Simpson, M., Einw. von Acetylchlorid auf Valeraldehyd 793.
Skraup, Zd. H., Die dritte Pyridinmonocarbonsäure 169. — Cinchomeronsäure 262. — Hämocinchonidin 296; Chinin 296. — Synthese des Chinolins 359. — Chinasäure 628, — Pyridin- und Chinolinreihe 808.
Slater, Ch., s. M. M. P. Muir.
Smith, Edgar F., Eine neue Base 131. — Elektrolyse verschiedener Metallsalze 291.
Smith, Edgar F., u. G. K. Peirce, Nitriren von Metachlorsalicylsäure 131.
Smith, J. Lawr., Meteorit von Estherville 327. — Meteorite von Iova 697. — Meteorit von Estherville 473.
Smith, R. A., Geschichte des Wortes Chemie 657.
Smith, W., Chlorirung des Isodinaphtyls 24. — Analyse der Aschen zweier Eucalyptusarten 299. Bleibad für Meyer's Apparat zur Best. der Dampfdichte hochsiedender Körper 401. — Ofen zum Erhitzen geschlossener Röhren 402. — Asche des Holzes zweier Eucalyptusarten 411. 503. — Verbesserter Ofen zum Erhitzen geschlossener Röhren 580. — Bleibad für Meyer's Apparat zur Best. der Dampfdichte hochsiedender organ. Körper 580. — Siehe T. Takamatsu.
Smith, W., u. G. W. Davies, Ueber das Pyren 294. 549.
Smith, S. R., Terrassenofen zur Eisendarstellung 336.

Snelus, G. J., Entphosphorn des Eisens 14.
Soetbeer, A., Edelmetallproduction u. Werthverhältniss von Gold und Silber 15.
Sokoloff, N. V., Artes. Brunnen zu Staraja-Russa 536.
Solvay, E., Ammoniaksodaprocess 336. — Herst. der Ammoniaksoda 432. 464.
Sommaruga, E. v., Verh. des Phenanthrenchinons gegen Ammoniak 149. — Einw. des Ammoniaks auf Isatin 629.
Sommerkorn, H., Best. des spec. Gew. von Flüssigkeiten 146.
Sorauer, P., Giebt es eine Prädisposition der Pflanzen für gewisse Krankheiten? 694.
Soret, Ch., Einfl. der Temperatur auf Vertheilung der Salze in ihren Lösungen 657.
Soret, J. L., Absorptionsspectren der Metalle der Yttriumgruppe 662. 782.
Sorokin, W., Structur des Diallyls 114. — Entstehung von β-Methyloxyglutarsäure aus Diallylmethylcarbinol 117.
Sotnischewsky, Glycerinphosphorsäure im menschlichen Harne 452. — Zus. des Lungengewebes bei Pneumonie 454. — Chem. Untersuchung einer Dermoidcyste 696.
Source, L. M. de la, Colloidales Eisenoxyd 546.
Soxhlet, F., Verh. der Zuckerarten zu alkalischen Kupfer- u. Quecksilberlösungen 245.
Speck, Einfl. des Lichtes auf den Stoffwechsel 519.
Spence, J. B., Verarbeitung metallischer Sulfide 560. — Steinharte Masse aus Pyriten 560.
Spica, P., Cumolsulfosäure und ein neues Cumophenol 147. — Einige vom α-Tolylalkohol abgeleitete Verbindungen 206. — Ueber eine Methode, um Stickstoff, Schwefel und ein Halogen in organischen Substanzen zu gleicher Zeit nachzuweisen 249. — Sulfosäure des Cymol 817. — Cumophenole 818. — Thymoglykolsäuren 818. — Siehe E. Paternò.
Spiegel, A., Vulpinsäure 707.
Spitta, J., Nahrungsmittel für Kinder 96.
Spitzer, F. V., Zur Kenntniss der Campherchloride 313. — Siehe J. Kachler.
Spormann, Behandlung ranziger Butter 560.
Spring, W., Nichtexistenz der Pentathionsäure 5. 340. — Quecksilbersulphidsalze, basische 20.
Staats, G., Abkömmlinge des Ortho- und Para-Toluidins 149.
Stadelmann, E., Umw. der Chinasäure in Hippursäure im Thierkörper 38.
Staedel, W., u. G. Damm, Bromnitro- und Bromamidoanisyle 422.
Staedel, W., und Hahn, Dampftensionen halogensubstituirter Aethane 392.
Städel, W., u. Fr. Kleinschmidt, Isoindol 423.
Städel, W., u. E. Sauer, Dioxybenzophenon 423.
Städel, W., und O. Siepermann, Neue Synthese sauerstoffhaltiger organischer Basen 422.
Stahl, K., Ludw. Landsberg, Fr. Engelhorn u. R. Fittig, Hydrosorbinsäure und Sorbinsäure 115.
Stalls, H., s. F. W. Clarke.
Stearns, A., Fabrication von Carbonaten u. Dicarbonaten 560.
Stebbins, J. H., Ueber einige Azokörper 147. — Neue Azofarbstoffe 308. — Einige Azokörper 343. — Einw. von Benzoylchlorid auf primäre Amine 532. — Einw. von Bromanil auf Amin 819. — Substituirte Tolylverbb 817.
Steffen, L., s. B. di Pistoja.
Steffens, H., Vork. von Jod im Curacao-Guano 54.
Steinkohlenproduction im Jahre 1878 720.
Steiner, J., Englische Saccharimetrie 439.
Steinthaler, Th., s. G. Lange.
Stelzner, A., Bildung der Erzgänge 139.
Stenhouse, J., u. Ch. E. Groves, Gardenin 230. — Betaorcinol und Derivate 279. — Orcinderivate 515. — Betaorcin und seine Derivate 517. — Betaorcinol und einige seiner Derivate 628.
Stengel, N., u. L. Broz, Auftragen der Emailmasse auf den Kern der Gussform 624.
Steuer, C. Jul., Steinmasse aus Quarzsand und Bleioxyd 416.
Stevensen, J. C., Apparat zur Fabrication von Soda 128.
Stiemer, Cultur der Rieselfelder 46.
Stierlin, C., Künstliche Leder 432. 448.
Stillmann, J. M., Gummilack aus Arizona und Californien 369. — Das ätherische Oel der Onodaphne oder des „California Bay-tree“ 370. — Natur und Ursprung des Bernardinit 697.
Stintzing, R., Kohlensäure der Muskeln 74[illegible]
Stöhr, Ad., Einfl. des Lichtes auf die Chlorophyllbildung bei intermittirender Beleuchtung 600.
Störmer, E., Hektographentinte 175.
Stoklasa, J., Chemische Untersuchungen im böhmischen Mittelgebirge 138. 314. — Fossilien der böhm. Kreideformation 47[illegible]
Stolba, F., Verwendung des Aluminiummetalles in Laboratorien 66. — Saure Reaction des Kryoliths 139. — Einw. von Oxalsäure auf orthophosphorsaures Lithium 259. — Dilithiumoxalat 259. — Krystallisirtes Kieselfluorstrontium 259. — Pfannensalz 265. — Asche zweier Cigarettenpapiere 267. — Kupfergehalt der Steinkohlen [illegible] — Steinsalzproben 280. — Rohes Aluminiumsulfat 328. — Sogenanntes „Chloraluminium“ der Tuchfabriken 388. — Marseiller Seife 330. — Analyse eines Specksteines 396. — Zahnkitt 455. — Einw. von Salzsäure auf Kieselfluorkalium und Kieselfluornatrium 595. — Dolomit von Kuchelbad 632. — Chem. Analyse des Wassers des Radbuzaflusses 6[illegible] Quellwasser des Prager Belvedere 633. — App. zur Best. der Löslichkeit 773.
Stolnikow, Harnstoffgehalt des Harns b. Reizung der Leber 235.
Streiff, J., α- u. β-Naphtylphenylamin 81[illegible]

Stricker, G., s. O. Wallach.
Ströhner, Fr., u. Th. Scholz, Gasabführungsvorrichtung bei Coaksofen 432.
Stromeyer, A., Best. des Stickstoffs 103. — s. H. Hübner.
Stroppo, s. Pesci.
Struck, N. G. H. E., Künstliche Steine 47.
Struve, H., Wickersheimer's Conservirungsflüssigkeit 454. — Beitrag zur gerichtlich-chemischen Untersuchung von blutverdächtigen Flecken 714.
Stüsser, s. Claus.
Stutzer, Wirkung der Knochenkohle 272.
Stutzer, A., zur Kenntniss der Proteïnstoffe 251.
Stutzer, E., Herst. v. Kunstwolle aus Mischen von Wolle mit Jute, Hanf, Nessel etc. 624
Sudheim u. Kappen, Herstellung von Zündhölzern 272.
Süss, M., Sicherheitseinrichtung für Wasserbäder 74.
Suguira, S., u. H. Baker, Magnesiumvanadate 449.
Suida, Wilh., Einw. von Oxalsäure auf Carbazol 227. — Einw. von Quecksilberäthyl auf Jodide von Kohlenwasserstoffen 585.
Suida, W., u. S. Plohn, o-Aethylphenol 263.
Swoboda, Al., Ueber das Stärkemehl 169.
Szpilman, J., Verh. der Milzbrandbacillen in Gasen 696.
Szymanski, F., s. A. Bernthsen.

Tänzer, Kühler für ätherische Oele 779.
Takamatsu, T., und W. Smith, Pentathionsäure 530. 661.
Talleyrand-Périgord de Sagan, s. Julius Pfeiffer.
Tanatar, S., Dioxylfumarsäure 117. — Reindarst. der Dioxyfumarsäure 166. — Maleïnsäure u. Aepfelsäure aus α-Dibrompropionsäure 166. — Trioxymaleïnsäure 597. — Versuche, Ferrcoyannatrium fabrikmässig herzustellen 714.
Tanret, Ch., Alkaloide der Granatwurzelrinde 296.
Tattersall, T., Reactionen einiger Alkaloide 315.
Tauchert, s. C. Liebermann.
Tausch, Herm., Morphinchlorhydrat 150. — Morphinumhydrochloricum 373.
Tavildaroff, N., Chlorirung von Aethylidenchlorid bei Gegenwart von Chloraluminium 645.
Teclu, Nic., Antimon-Zinnober 418.
Tedeschi, V., Resorcindisulfosäure 228.
Teed, F. L., s. C. A. Belle.
Teikichi Nakamura, Best. des Schwefels in der Kohle 55.
Teltgen, M., s. E. Servois.
Terreil, A., u. A. Wolff, Harz der Palisanderholzes 450.
Tessies, s. Martin.
Testa, A., Chlorisobuttersäureäthyläther 792. — s. L. Balbiano.
Thalén, R., Spectrum des Scandiums 564. — Spectrum des Thuliums 664. — Spectrum des Ytterbiums u. Erbiums 664.
Than, Carl v., Apparat zum Desinficiren durch Hitze u. Carbolsäure 179.
Theilig und Claus, Oxydation beim Färben mit Anilinschwarz 576.
Thibaut, Harnstoffausscheidung nach Phosphorvergiftung 453.
Thieme, L., s. Th. Scholz.
Thiercelin, L., Jodindustrie 61. — Varech 530. — Gewinnung von Jod aus Seepflanzen 576. — s. E. A. Borg.
Thierry, Azotometer 779.
Thörner, W., u. Th. Zincke, Ueber Pinakone u. Pinakoline 345.
Thomas, Ch., W. J. Fuller u. S. A. King, Gewinnung von Glycerin aus Seifenlaugen 416. 576.
Thomas, S. G., Entphosphorn des Eisens 14. — Phosphate aus Bessemerschlacken 576. 624.
Thompson, W. Ph., Fabrication von Aluminium, Natrium etc. 576.
Thomsen, Jul., Bildungswärme des Kupferchlorürs 161; Bildungswärme des Cyans 161. — Thermochemische Untersuchungen über die kohlensauren Salze 194. — Wichtigste numerische Resultate über die Affinitätsphänomene der Metalle 196. — Bildungswärme des Ammoniaks 321. — Verbrennungswärme des Schwefels 387; Bildungswärme der Oxyde u. Säuren des Stickstoffs u. des NH_3 387. — Thermische Bildung der Oxyde des Stickstoffes 499. — Theorie der Kohlenstoffverbb. 562. — Constit. isomerer Kohlenwasserstoffe 585. — Thermochemische Untersuchungen über den Cyanwasserstoff 610. — Verbrennungswärme des Benzols 807. — Galvanische Combinationen 787. — Const. des Benzols 817.
Thomson, G. C., Zersetz. der Substitutionsproducte der niederen Fettsäuren durch Wasser 115.
Thorpe, Moleculargewicht u. spec. Gewicht flüssiger Substanzen 275.
Thorpe, T. E., Moleculargewicht und spec. Gew. von Flüssigkeiten 481.
Thorpe, T. E., u. J. J. Watts, Specifisches Volum und Krystallisation 81. — Specifisches Volumen des Krystallwassers 274.
Thümmel, O., Futtermittel 47.
Tibiricá, J., s. V. Merz.
Tidy, C. M., Untersuchungen über Flusswässer 280. — Flusswasser 536. — Hartes Wasser gegenüber dem weichen 574.
Tiemann, F., App. zur Bestimmung des Sauerstoffs 770. — s. E. Baumann.
Tiemann, F., u. L. Friedländer, aromatische Amidosäuren 263.
Tilden, W. A., Harzessenz 681. — s. H. E. Armstrong.
Tizzoni, G., und M. Fileti, Wirkung des

Lichtes auf die Entstehung des Hämoglobins 745.
Tönnies, P., Einw. von N_2O_3 auf Anethol 819.
Tollens, B., Scheibler'sehe Best. des Zuckers in der Rübe 380. — s. A. Grupe.
Tommasi, D., Status nascens 49. — Reduction des Chlorsilbers im Lichte 261. — Neue isomere Umw. des Aluminiumhydrates 612.
Tompkins, H. K., s. E. Frankland.
Tonnar, F., Retortenofen zur Herst. von Leuchtgas 352.
Tournanteöl 175.
Townsend, D., Modernes Lichtspausverfahren 89.
Townsend, J., Darst. von Soda, Pottasche, Schwefelsäure u. Chlor 576.
Trachsel, Eugen, Tabelle zur Berechnung des Stickstoffes für Orte mit niedrigem Barometerstande 55.
Tresh, Kaliumwismuthjodidlösung als Reagens auf Alkaloide 376.
Tribe, A., s. J. H. Gladstone.
Troost, L., Dichte des Joddampfes 561. — s. H. St.-Cl. Deville.
Troschke, s. E. Fischer.
Truchot, Instrumente Lavoisier's 129.
Tschermak, G., Isomorphie der rhomboëdrischen Carbonate u. des Natronsalpeters 631.
Tscherniak, J., Zersetzung des Dichloräthylamins 23.
Tscherniak, J., und H. Günsberg, Synthese der Rhodan-Ferrocyanverbb. 47.
Tschirikoff, A. D., Best. von C, H u. H_2O in Steinkohlen 760. — Best. des Schwefels in Steinkohlen, Anthracit u. Coaks 537.
Tschirwinsky, N., Einfluss des Glycerins auf die Zersetzung des Eiweisses 371.
Tunner, V., Entphosphorung des Roheisens 587.
Tuson, R. V., Desinfectionsmittel 240. 336.

Uffelmann, Flaschenbouillon 454.
Ujhely, H., Ceresin aus Erdwachs 220.
Ulbricht, R., Most- u. Weinanalyse 54. 380. — Beiträge zur Methode der Most- und Weinanalyse 713.
Ullich, A., Newawasser 794.
Unger, H., Ammoniak-Soda-Fabrication 576.
Unzeitig, J., s. W. Knecht.
Urech, T., Einw. von Kaliumcarbonat auf Isobutylaldehyd 326. — Reaction zwischen Kaliumcyanid, Rhodankalium, Aceton und wässeriger Salzsäure 326. — Dampfdichte der zähflüssigen Polymeren des Isobutylaldehyds 326. — Reactionserscheinungen u. zeitliche Verhältnisse bei Bromirung von Essigsäureanhydrid 646. — Invertirungsgeschwindigkeit von Rohrzucker 679. — s. C. Hell.

Vachović, s. A. Kolli.
Valenta, E., s. J. M. Eder.
Vangel, B., Einw. wasserentziehender Mittel auf Säuren 277.
Varenne, E., s. L. Prunier.
Varenne, L., Passivität des Eisens 356. — Untersuchungen über die Passivität des Eisens 625.
Varfolomejeff, V., Die Wöhler-Siebold'- u. Fresenius-Babo'sche Methode der Zerstörung organischer Substanzen 616.
Voit, C., Veränderung des Fleisches beim Einpökeln 95.
Veley, V. H., Höhere Oxyde des Mangans 546. 666.
Venable, F. P., Einige Derivate des Heptans von Pinus Sabiniana 645.
Vereinigte, chem. Fabrik bei Leopoldshall, Apparat zur Herstellung von Brom 7..
Vereinigte Gummiwaaren-Fabrik, Künstlicher Schiefer 47.
Verneuil u. Bourgeois, Künstliche Darst. des Skorodits 217.
Versmann, Ferd., und Jul. v. Quaglio, Reinigung von Leuchtgas 224.
Verwendung der Eisenhochofen-Schlacken 54
Vieille, s. Berthelot. — s. Sarrau.
Vieth, P., Milchserum und sein Verh. im Feser'schen Laktoskop 601.
Vignan, Leo, u. J. Bras Brasson, Biebericher Scharlach 541.
Villiers, A., krystallisirte Oxalsäure 340. — Aetherification der Bromwasserstoffsäure 485. — Aetherification der Wasserstoffsäuren 486. — Aetherification der Jod- u. Chlorwasserstoffsäure 486. — Schwefelsäureäthyläther 488. — Darstellung des Aethylchlorides 567. — Aetherification der Schwefelsäure 597. — Aetherification der Mineralsäuren 739.
Vincent, C., Reactionen des wässerigen Dimethylanilins auf Metallsalzlösungen 2.. — Sorbin u. Sorbit 679.
Vincent, C., und Delachanal, Gemenge aus Aethyl- und Methylalkohol mit Methylcyanid 291. — Verb. des Allylalkohols mit Baryt 469. — Einige Eigensch. der Gemenge von Methylcyanid mit Aethyl- u. Methylalkohol 595. — Methylcyanid 6..
Virbans, G., Reinigung des Zuckerrübensaftes 480.
Völtskow, M., Phenyl- u. Tolylsenfölglykolide 691. — s. C. Liebermann.
Vogel, Erkennung verdorbenen Mehles 17..
Vogel, H. W., Spectrum des Wasserstoffs, Quecksilbers u. Stickstoffs 4. — Verstärkung von Gelatinenegativen 119. — Eder's Eisenoxalatentwickler 120. — Spectroskopische Notizen 170. — Dissociation des Calciums 209. — Gelatineverfahren 4.. — Neue Wasserstofflinien, die Spectren der weissen Fixsterne u. die Dissociation des Calciums 491. — Verh. des Bromsilbers bei Gegenwart von Gelatine 5.. — Milchanalyse 551.
Volhard, Best. des Zinks 40.
Volta, A., Einwirk. von Ozon auf edle Metalle 226.
Vortmann, G., Erkennung u. Best. des Chlors neben Brom u. Jod 347.

Vossius, A., Best. des Gallenfarbstoffes in der Galle 378.
Vulpius, G., Prüfung von Ferrum Hydrogenio reductum 104.

Wachter, H., Section für landw. Versuchswesen in Baden-Baden 46. — Siehe H. W. Dahlen.
Wagemann, E., Extract- und Aschengehalt der Weine 176.
Wagner, A., Schiesspulveranalyse 824.
Wagner, P., Fettbestimmung in Futtermitteln 45. — Siehe B. Peitzsch.
Wagner, P., u. H. Prinz, Weinbergdüngung 504.
Wagner, R. v., Darst. von Benzoësäure aus Benzoëharz 94. — Best. der Proteïnverbb. in Futtermitteln 378. — Entphosphorung des Roheisens 399. — Siehe A. Emmerling.
Wagner & Co., u. W. Ballerstedt, Reinigungs- und Controlapparat für Brennereibetrieb 93.
Wahl, Perbromirung höherer Paraffine 177.
Wallace, Will., Fabrication von schwefelsaurem Ammon 96. — Form, in welcher der Schwefel in der Kohle existirt 329.
Wallach, O., Beiträge zur Kenntniss der Thiamide 311.
Wallach, O., u. L. Belli, Umw. von Azoxybenzol in Oxyazobenzol 343.
Wallach, O., u. O. Bischof, Dichlorakrylsäure 483.
Wallach, O., u. J. Kamenzki, Entstehung von Basen aus substituirten Säureamiden 327.
Wallach, O., u. Ad. Liebmann, Einw. von Alkoholen und Phenolen 342.
Wallach. O., u. E. Schulze, Basen der Oxalsäurereihe 327.
Wallach. O., u. G. Stricker, Oxaläthylin u. Chloroxalallylin 327.
Wanklyn, J. A., und W. J. Cooper, Oxydationsperiode der Wolle 820.
Warington, R., Best. der Salpetersäure als Stickoxyd mittels Eisenchlorür 373. — Best. d. Salpetersäure als Stickoxyd durch Eisenoxydulsalze 615.
Warington, R., u. W. A. Peake, Best. des Kohlenstoffes im Boden 537. 760.
Warnerke, Darwin und Badford, Photographie 783.
Wartha, V., Untersuchung des Weines 315. — Explosion beim Erhitzen eines Weines 329. — Best. der temporären Härte des Wassers 536.
Wastchouk, Th., und N. Glouchoff, Darst. der kaustischen Alkalien auf elektrolytischem Wege 480.
Watson, Portlandcement 329.
Watson, J., Fabrication von Portlandcement 416.
Watts, J. J., s. T. E. Thorpe.
Weber, C. A., Spec. Assimilationsenergie 216.
Weber, G., Best. der arsenigen Säure 549.
Weddige, A., Aethylenderivate des Phenols und der Salicylsäure, Aethylendiparanitrophenol 204.
Wedding, Schweissbarkeit des Eisens 174.
Wedl, C., Verfahren zur Darst. der Hämoglobinkrystalle 745.
Wegelin, G., s. A. Andiron.
Wehenkel, s. Schippang.
Weidel, H., Verbindung aus dem animalen Theer, I Picolin 227.
Weidel, H., u. G. L. Ciamician, Studien über den animalischen Theer 166. — Ueber den animalischen Theer IV. Verh. des Knochenleimes bei der trockenen Destillation 262.
Weidel, H., u. J. Herzig, Verbb. aus dem animalischen Theer 23.
Weidel, H., u. M. v. Schmidt, Bildung der Cinchomeronsäure aus Chinin 214.
Weigelt, C., Schädlichkeit der Fabrikabflüsse 372.
Weigert, Leop., Nachweis der Salicylsäure im Weine 56.
Weinrich, M., Darst. von Zuckerkalk 96. — Zuckerkalk 96.
Weith, W., s. V. Merz.
Weldon, W., Reinigung v. Alkalilaugen 464.
Wernich, A., Die aromatischen Fäulnissproducte in ihrer Einw. auf Spalt- und Sprosspilze 409.
Weston, E., Vernickeln von Metallen 47.
Westphal, G., Neue Wage 448.
Wetzig, Br., Jodindustrie und Best. des Jods 61.
Weyl, Th., und B. v. Anrep, Ausscheidung von Hippursäure u. Benzoësäure während des Fiebers 371. 454. — Kohlenoxydhämoglobin 504.
Weyl, Th., u. Bischoff, Kleber 265.
Whitall, Glasöfen 480.
Whitall, J., s. R. M. Atwater.
White, J. Fl., s. C. L. Jackson.
White, W., Filtrirmaterial 96.
Wickersheimer, J., Conserviren v. Leichen 47.
Widmann, Osc., Einw. des Chlors auf Naphtalin-α-Sulfonchlorid und über γ-Trichlornaphtalin 53. — Dichlornaphtalin-α-Sulfonsäure 53. — Neue Darstellungsweise von m-Toluidin 308.
Wiebe, H. F., Ausdehnung u. das Molecularvolum flüssig. org. Verbb. 483. – Specifische Wärme und die Ausdehnung der starren Elemente 497.
Wiesner, H., Pyroguajacin 631.
Wilcock, Edg., s. Fr. R. Japp.
Wiley, M., Nachweis von Chlorwasserstoff mittels Schwefelsäure und chromsaurem Kali 348.
Will, H., u. A. Laubenheimer, Sinalbin 6.
Willgerodt, C., α-Dinitrophenyläther 421.
Williams, Mat., Bildung der Steinkohle 590.
Williams, W. C., s. T. Carnelley.
Williamson, Basische Ziegel als Ofenfutter 14.
Willm, Ed., Mineralwasser von Cransac 217. — Mineralwässer von Büssang 281; Mineralquellen von Bourboule 281.
Willm, Th., Best. des Chroms als Cr_2O_3

40. — Platinmetalle 546. — Zur Chrombestimmung 615.
Wills, W. L., Atomgewicht des Tellurs 418.
Wilm, Th., Best. des Chroms 56.
Wilson, D., Trockenapparat 240.
Wilson, W. Sp., Galvanisches Element 440.
Wimmel, s. Claus.
Winogradoff, S., Einw. von Chloraluminium auf Chloracetyl 596.
Winkler, Cl., Walzbares Cobalt u. Nickel 218. — Beseitigung des Hüttenrauches 555.
Winther, A., s. R. H. C. Nevile.
Wischnegradsky, A., Reduction von Chinolin und Aethylpyridin 630.
Witt, O. N., Constit. der sogen. Salpetrigsäure Dämpfe und Darst. ders. 226.
Wittich, C., s. K. Birnbaum.
Wittstein, C. G., Unterscheidung von Natur- und Kunstbutter 239.
Wöhler, F., Volta'sches Element aus Aluminium 642.
Wolberg, L., Einfl. einiger Salze u. Alkaloide auf die Verdauung 603.
Wolff, A., s. A. Terreil.
Wolff, C., Diallylacetessigester und seine Derivate 117. — Neues Colorimeter 441. — App. zum Nachweiss von CO in der Luft 773.
Wollny, E., Kohlensäuregehalt der Bodenluft 694.
Wollny, R., Zusammensetzung von Leinsamen versch. Ursprunges 588.
Woodbury's Neues Druckverfahren 573.
Wortly, A. H. P. St., Elektroden für elektrisches Licht 96.
Wright, C. R. A., Einw. von Benzoylchlorid auf Morphin 708.
Wright, C. R. A., u. A. E. Mencke, Mangansuperoxyd 66. 358.
Wright, C. R. A., u. E. H. Rennie, Einw. von Benzoylchlorid auf Morphin 670.
Wright, L. T., Verbrennungsproducte des Leuchtgases 340. 530.
Wroblevsky, E., Nitroxylol 626.
Würtz, A., Zersetzungstemperatur d. Dämpfe 65. — Kupferhydrür 70. — Verbindungswärme des Chloralhydrates 98. — Kupferhydrür, Replik gegen Berthelot 101. — Verbindungswärme des Chloralhydrates 201. — Bildungswärme des Chloralhydrates 448. — Papaïn 489.
Wulf, Abietinsäure 450.
Wundram, G. W., Braupfanne 439.
Wurm, E., Essigbildung mittels Bacteri- 252.
Wyrouboff, G., Platinsulfocyanat 449.

Yeomans, Rich. H., Eindampfen von Salzlösungen 224.
Young, W., Herst. und Verwendung von Leuchtgas 368.
Yver, A., Trennung von Cadmium u. Zink 616.

Zagumenni, A., Darst. von Tetraphen- äthan 629.
Zecchini, M., s. A. Cossa.
Zeltner, Joh., Bereitung von Ultramarinroth aus Ultramarinviolet 352.
Zenisek, A., Apparat zur fabrikmässigen Darst. der Kieselfluorwasserstoffsäure 4
Ziegler, A., u. W. Kelbe, Synthese des n- Isopropyltoluols mittels der Chloraluminiumreaction 627.
Ziegler, G. A., Prüfung der Salzsäure auf SO_2 u. As 615.
Ziegler J., Einige Verbb. d. Leukobase aus Cuminol 358. — s. O. Fischer.
Zimmermann, Cl., Scheidung der Schwermetalle der Schwefelammoniumgruppe 4 — Uranylsulfid 756. — Reaction d. Uranylsalze 756.
Zimmermann, J., Darst. eines Dimethylphenylglykokolls (Phenylbetaïns) 6. Paramononitrodiphenyl 819. — Para- dodiphenyl 819. — s. S. Gabriel.
Zimmermann, K., s. H. Nietels.
Zincke, Th., s. A. Breuer u. W. Thörner.
Zincken, C., Mineralschätze d. europäischen Russland 207. — Zusammenstellung der Analysen der fossilen sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe 319. 559.
Zöller, Ph., Globulinsubstanzen in Kartoffelknollen 571. — Xanthogensäure, ein F- lungsmittel der Eiweisskörper 631.
Züblin, H., s. V. Meyer.
Zulkowsky, C., Krystallisirbare Bestandtheile des Corallins 428. 457. 474. — Ver- der Stärke gegen Glycerin 613. — Apparat zur Best. des Stickstoffs 771.

II. Sach-Register.

Abfälle, Ofen zum Verbrennen ders. (Hellwig) 464.
Abfallwässer, Ferment ders. (Miquel) 86. — Reinigung (K. u. Th. Möller) 176.
Abfallwässer in Zuckerfabriken, Reinigung (W. Knauer u. Osmünde) 144.
Abietinsäure, Darst., Eigensch. (Muir) 450.
Absorption von Phosphorsäure und Kali, Beeinflussung durch Chilisalpeter (Fiedler) 821.
Absorptionsspectren der Metalle der Yttriumgruppe (Soret) 662.
Acetäthylamid (Wallach u. Kamenzki) 327.
Acetal, Darst. (Engel u. de Girard) 278.
Acetaldehyd, giftige Wirkungen (Dujardin) 172.
Acetanilid (Wallach u. Kamenzki) 327.
Acetanisid (Mühlhäuser) 422.
Acetessigäther, Verbrennungswärme (Berthelot) 676.
Acetessigester, octylsubstituirte (Guthzeit) 648. — Einw. von Zink u. Jodallyl (Otto Hofmann) 135.
Acetmetaditolylamin (Cosack) 532.
Acetmethylanilid (Wallach und Kamenzki) 327.
Acetoantimonanhydrid (Bertrand) 277.
Acetobenzoësäureanhydrid, Verh. gegen Salzsäure u. Chlor (Greene) 403.
Acetobromhydrin (Kablukoff) 648.
Acetol (Emmerling u. Rich. Wagner) 649. — und Traubenzucker (Emmerling) 807.
Aceton, Best. im Methylalkohol (Krämer) 427. — Einw. von Aethylamin (Eppinger) 649. — Einw. von Diäthylamin (Eppinger) 649. — Einw. von KCy, KCyS u. HCl (Urech) 326. — Giftige Wirkungen (Dujardin) 172. — Zersetz. durch Zinkstaub (H. Jahn) 585.
Acetonalkohol (Emmerling u. Rich. Wagner) 649.
Acetonbasis, Schwefel enthaltende (W. Heintz) 68.
Acetonin, Existenz (W. Heintz) 166.
Acetonitril, Darst. (Demarçay) 394.
Acetonylsulfocarbaminat (Urech) 326.
Acetoorthohomoparaoxybenzaldehyd (Staats) 149.
Acetophenon (Städel u. Kleinschmidt) 423.
Acetophenonpinakon (Thörner u. Zincke) 345.
Acetopinakon (Thörner u. Zincke) 345.
Acetotitananhydrid (Bertrand) 277.
Acetozinnanhydrid (Bertrand) 277.
Acetylachroodextrin (Herzfeld) 227.
Acetyläskuletin (Liebermann u. Knietsch) 706.
Acethyläthylharnstoff (Leuckart) 202.
Acetylbromür (Urech) 646.
Acetylcarbonat, Oxydationsproducte (Breuer u. Zincke) 345.
Acetylcarbazolin, Darst., Eigensch. (Graebe u. B. v. Adlerskron) 293.
Acetylchlorid, Einw. von Chloraluminium (Winogradoff) 596.
Acetylchlorid, Einw. von Zinkmethyl (Bogomoletz) 596. — Verb. mit Titantetrachlorid (Bertrand) 393.
Acetyldibrommonoxydiphenylphtalid (v. Pechmann) 692.
Acetylen, Darst. (Jungfleisch) 434. — Spectrum (Ciamician) 579. — Verbrennungswärme (Berthelot) 498. — Bildungswärme (Berthelot) 804.
Acetylendicarbonsäure, Umw. in Bernsteinsäure; Salze (Bardrowski) 52.
Acetylensilber, Verhalten zu Jod und Phosphor (Böttger) 736.
Acetylerythrodextrin (Herzfeld) 227.
Acetylintetracarbonsäureäthylester aus Malonsäureäthyester (Conrad u. Bischoff) 325.
Acetylmaltodextrin (Herzfeld) 227.
Acetylmonoxydiphenylphtalid (v. Pechmann) 692.
Acetyloxyphenylsenföl (A. W. Hofmann) 131.
Acetyloxytoluylaldehyd, Darst. (Barbier) 130.
Acetylparaoxybenzoylaldehyd, Darst. (Barbier) 130.
Acetylphenylanthranol (Baeyer u. Schillinger) 345.
Acetylphenylcumarsäure (Oglialoro) 132.
Acetylsalicylaldehyd, Darst. (Barbier) 130.
Achat, Umw. in Onyx (Kulmann u. Lorenz) 128.
Achroodextrin aus Stärkekleister, Reductionsverm. (Herzfeld) 23. — Nichtexistenz (Mirculis u. Meyer) 809.
Acidimetrie (G. Le Docte) 185.
Acidum benzoicum artificiale, pharmakogn. Notizen (Gehe u. Co.) 558.
Ackererde, Bildung durch Verwitterung (Hazard) 173. — Chemisch-physikalische Analyse (Sestini, Funaro und Pellegrini) 346. — Kohlensäuregehalt der Luft (Wollny) 694. — Phosphorsäureverbb. ders. (Kostitscheff) 600.

Aconitin, Nachweis mittels Chlorzink (Jorisson) 376.
Aconitsäure, Bildung (Anschütz) 648.
Acridin, Oxydation (Graebe u. Caro) 169.
Acridinsäure, Darst. (Graebe u. Caro) 169.
Adipinsäure, vermeintliche, aus Campher (Kachler) 294.
Aepfelsäure aus α-Dibrompropionsäure (Tanatar) 166. — Einw. auf Mineralien (Bolton) 374. — Einw. von Jod (Birnbaum und Gaier) 567. — gewöhnliche, Umkehrung der Rotationsrichtung (G. H. Schneider) 324. — inactive, Spaltung (Bremer) 262.
Aërobien (J. W. Gunning) 9.
Aesculetin, Zusammensetzung (Liebermann u. Knietsch) 706. — Acetylderivate (Schiff) 820.
Aesculin, Zusammensetz. (Liebermann und Knietsch) 706. — Acetylderivate (Schiff) 820.
Aethan, Halogenderivate (J. Denzel) 6. — Haloidderivate, Siedep. (Sabanejeff) 645.
Aethane, halogensubstituirte, Dampftensionen (Staedel u. Hahn) 392.
Aethenylamidophenylmercaptan (A. W. Hofmann) 132.
Aethenylamidodiphenylmercaptan (A. W. Hofmann) 531.
Aethenyldibromphenyldiamin (Dennstedt) 206.
Aethenyldiphenylamidin, Reduction (Bernthsen u. Szymanski) 423.
Aether, Einwirkung auf Calciumoxychlorid (Ditte) 723. — Nachweis von Wasser darin (Mann) 426. — Verb. mit Phosphorsuperchlorid (Liebermann u. Landshoff) 325.
Aetherification, Einfluss der Isomerie der Säure (Menschutkin) 22. 166.
Aetherische Oele der Aloë (Craig) 396.
Aetherische Oele, Prüfung mit Spectroskop (Hartley u. Huntington) 71.
Aetherisches Oel aus Hopfen (Issleib) 451. — von Melaleuca flaviflora (St. Martin) 415. — aus Salbei (Muir) 450.
Aetherschwefelsäuren, Bildungsstätten im thierischen Organismus (Kochs) 746.
Aethoxylanthron (Liebermann) 706.
Aethusa Cynapium, Alkalien (Bernhardt) 207.
Aethyläther, Zers. durch Zinkstaub (H. Jahn) 585. — Bildungswärme (Berthelot) 804.
Aethylalkohol, Verb. mit Baryt und Kalk (Destrem) 392. — mit Methylcyanid gemischt, Dichte u. Siedep. dess. (Vincent und Delachanal) 291. 595. — Oxydation durch CuO (Letellier) 114. — Trennung von Methylcyanid (Vincent u. Delachanal) 291. 595. — Destillation über Zinkstaub (Jahn) 323. 392. — Bildungswärme (Berthelot) 804. — s. Alkohol.
Aethylallophansäureäther aus Aethylharnstoff (Leuckart) 202.
Aethylamidocuminsäure, Darst. (Lippmann u. Lange) 264.
Aethylamidooxycapronsäure, Darst., Eigenschaften (Duvillier) 324.
Aethylamin, Bildungswärme (Berthelot) 5... — Einw. von Aethylchlorid (Duvillier u. Buisine) 612. — Einw. auf Quecksilberchlorid (Köhler) 52.
Aethylanthracendihydrür (Liebermann) 7..
Aethylbenzol aus Aldehydharz (Ciamician) 262. — Behutsame Oxydation (Friedel u. Balsohn) 85. — Aus Drachenblut (Bötsch) 631. — Oxydation im Thierkörper (Nencki u. Giacosa) 695. — Synthese aus Aether u. Benzol (Balsohn) 85.
Aethylbromid, Bromderivate (Bertrand u. Finot) 567. — Bildungswärme (Berthelot) 803.
α-Aethylbromnaphtol (Marchetti) 230.
Aethylcarbazol, Darst., Eigensch. (Graebe u. B. v. Adlerskron) 293.
Aethylcarbazolin, Darst., Eigensch. (Graebe u. B. v. Adlerskron) 293.
Aethylcarbonsäure (Howe) 115.
Aethylchlorchinolin (Ad. Baeyer u. Jackson) 150.
Aethylchlorid, Dampfspannung (Staedel u. Hahn) 392. — Darstellung (Villiers) 5... Verbrennungswärme (Berthelot) 67.. — Bildungswärme (Berthelot) 803.
Aethylcitronensäure, Darstellung (Andreoni) 597.
Aethylen, Einw. von CO (Geuther und Fröhlich) 468. — Halogenderivate (J. Denzel) 6. — Haloidderivate, Siedepunkt (Sabanejeff) 645. — Stabilität unter dem Einfluss von Schallschwingungen (Berthelot) 2.. — Verbrennung in freiem Sauerstoff (Berthelot) 322. — Verbrennungswärme (Louguinine) 200; (Berthelot) 498.
Aethylenchlorid, Dampfspannung (Staedel u. Hahn) 392.
Aethylen-(α)-dinaphtyläther (Koelle) 819.
Aethylen-(β)-dinaphtylbromäther (Koelle) 819.
Aethylendiorthonitrophenol (Weddige) 204.
Aethylendiparanitrophenol (Weddige) 204.
Aethylendisalicylsäureäthyläther (Weddige) 205.
Aethylenglykol, Best. der Verbrennungswärme (Louguinine) 780.
Aethylenhydrür, Verbrennungswärme (Berthelot) 498.
Aethylenjodid, Bildungswärme (Berthelot) 803.
Aethylenjodpikrat (Andrews) 227.
Aethylester, Einw. v. Ammoniak auf Camphoronsäure (Hjelt) 359.
Aethylenharnstoff, Constit. und Derivate (Leuckart) 201.
Aethylen-(β)-naptylamidoäther (Koelle) ...
Aethylen-(β)-naphtylanilidoäther (Koelle) 818.
Aethylhydrocarbostyril (Ad. Baeyer u. Jackson) 150.
Aethylidenchlorid, Chlorirung bei Gegenwart von Chloraluminium (Tavildaroff) 64.. — Dampfspannung (Staedel u. Hahn) 3..
Aethylidenum chloratum, pharmakogn. Notizen (Gehe u. Co.) 559.

Aethylisooxyvaleriansäure, Darst. (Duvillier) 324.
Aethylisopropylessigsäure (Loos) 468.
Aethyljodid, Bildungswärme (Berthelot) 803.
Aethylkyanäthoniumoxydhydrat (E. v. Meyer) 676.
Aethylmalonsäure (Conrad u. Bischoff) 739.
Aethylmethylessigsäure (Boecking) 646; (Conrad u. Bischoff) 739. — aus Malonsäureäthylester (Conrad u. Bischoff) 325.
Aethylmethylketon (Boecking) 646.
Aethylmethylmalonsäure (Conrad u. Bischoff) 739. — aus Malonsäureäthylester (Conrad u. Bischoff) 325.
Aethylmethylmalonsäureäthylester aus Malonsäureäthylester (Conrad und Bischoff) 325.
Aethylmethyloxyessigsäure, zwei neue Synthesen (Boecking) 646.
Aethylnaphthalin (Carnelutti) 705.
Aethylokohlensäuremethyläther (Schreiner) 790.
Aethyloxyphenylsenföl (A. W. Hofmann) 131.
Aethyloxanthranol (Liebermann) 706.
o-Aethylphenol, Darst. (Suida und Plohn) 263.
Aethylphtalat (Michael) 818.
Aethylpyridin, Reduction (Wischnegradsky) 630.
Aethylpyrrol aus Aethylsuccinimid (Ch. A. Bell) 394.
Aethylreihe des Siliciums (Friedel u. Ladenburg) 326.
Aethylsalicylalkohol, Darst., Eigenschaften (Bötsch) 630.
Aethylsenföl, Bildung (Michael) 810.
Aethylsuccinimid, Einw. von Zinkstaub (Ch. A. Bell) 394.
Aethylsuccinyl, Constit. (Demarçay) 566.
Aethylsulfat, Einw. von Ammoniak und Aminbasen (Claesson u. Lundvall) 648.
Aethylthymol (Paternò u. Canzoneri) 148.
Aethyltoluol aus Aldehydharz (Ciamician) 262.
Aethylvinylcarbinol, Verbrennungswärme (Berthelot) 676.
Affinitätsbestimmungen (Ostwald) 657.
Affinitätsphänomene der Metalle (J. Thomsen) 196.
Akrylsäure, Einw. von Unterchlorigsäure (Melikoff) 52.
Aktinometrische Methode (Leeds) 801.
Alabasterglas, Fabrication 75.
Alanin, Verh. im Thierkörper (E. Salkowski u. Nencki) 453.
Alaun, kubischer (Polis) 261. — Nachweis im Mehle u. Brote (Lenz) 221.
Alaungyps, Neue Darst. (Landrin) 175.
Albertit, Zusammensetzung (Zincken) 320.
Albumin, Bestimmung im Harn (Ilimow) 43. — Hypothese über die Bildung dess. (Loew) 604. — Nachweisung (R. Böttger) 315. — Nachweis im Harn (Bödecker) 426.
Albuminoide, Best. im Heu (Armsby) 713. — Fällung durch Xanthogensäure (Zöller) 631.
Aldehydammoniak, Verh. von Blausäure (Erlenmeyer u. Passavant) 168.
Aldehyde, aromatische, Einwirk. des Essigsäureanhydrides (Barbier) 130. — Synthese (Etard) 228.
Aldehydharz, Chem. Constit. (Ciamician) 262. — Einw. von Zink (Ciamician) 262.
Alizarin, Erkennung (Schunk u. Römer) 172.
Alizarinblau, Zusammensetzung (Skraup) 359. — Darst., Eigensch., Salze, Aether, Amid, Constit. (Gräbe) 295.
Alkalicarbonat, Gewinnung aus Beauxit (Behnke) 47.
Alkalidicarbonate, Prüfung (Lalieu) 77.
Alkalien, Einw. von CO (Merz) 292. — kaustische, Darst. auf elektrolytischem Wege (Wastchouk u. Glouchoff) 480. — kohlensaure, Darst. mittels Trimethylamin (Actiengesellschaft Croix) 187. 464.
Alkalifabrication, Neuerungen (Gaskell) 95.
Alkalihydrate, Einw. von Kohlenoxyd bei höherer Temperatur (Geuther) 277.
Alkalilaugen, Reinigung (Weldon) 464.
Alkalilösungen, Reinigung (Carey, Gaskell u. Hurter) 496.
Alkalimetalle, Dampfdichten (V. Meyer) 259.
Alkalimetrie (G. Le Docte) 185.
Alkalische Erden, Charakteristik derselben (Brügelmann) 545. — wasserfreie, Verh. gegen Schwefligsäureanhydrid (Birnbaum u. Wittich) 341.
Alkalisilicoaluminate, künstliche Darstell. (Meunier) 327.
Alkaloidartige Körper, bei der Fäulniss des Eiweisses auftretende (Selmi) 215.
Alkaloide des normalen Bieres (Griessmayer) 174. — aus Belladonna, Datura, Hyoscyamus u. Duboisia (Ladenburg) 449. — Extraction u. Bestimm. (Gantter) 442. — künstliche (Ladenburg) 53. — Nachweis mittels Chlorzink (Jorisson) 376. — Nachweis mittels Kaliumwismuthjodid (Tresh) 376. — Reactionen (Tattersall) 315.
Alkannafarbstoff, ein neues Reagens auf Magnesiumsalze (v. Lepel) 314.
Alkannin (Carnelutti u. Nasini) 708.
Alkohol, Bereitung mittels Elektricität 288. — Einw. auf Calciumoxychlorid (Ditte) 723. — Erkennung kleiner Mengen Wasser (Debruwell) 366. — giftige Wirkungen (Dujardin) 172. — Nachweis von Wasser darin (Mann) 426. — Neue Methode zur Best. (Wartha) 329. — vieratomiger aus Epichlorhydrin (Hanriot) 83 u. 84. — s. Aethylalkohol.
Alkoholate, Einw. von CO (Geuther, Frölich u. Loos) 466. 467. 468.
Alkohole, Wärmeerscheinungen bei der Auflösung in Wasser (Alexejeff) 20. — Einw. von Sulfurylchlorid (Behrend) 245. — Destillation über Zinkstaub (Jahn) 323. 392. — gegenseitige Verdrängung (Papst) 326. — Verbb. mit Baryt u. Kalk (Destrem) 392. — der fetten Reihe, Verbrennungswärme (Louguinine) 497. 739. — mehratomige (Menschutkin) 792.

Alkoholgährung (Cochin) 72. — Auffassung ders. als chemischer oder physiologischer Vorgang (Berthelot) 9. — rasche, unter vermindertem Druck (Boussingault) 693. — Störung durch Bacterien (Marpmann) 360.
Alkoholische Flüssigkeiten, Erstarrungspunkt (Raoult) 595. 791.
Allylacetessigester, Darst., Eigensch. (Otto Hofmann) 135.
Allylaceton, Darstellung (Otto Hofmann) 135. — Reduction (Kablukoff) 648.
Allylalkohol, Verb. mit Baryt (Vincent u. Delachanal) 469. — Verbrennungswärme (Berthelot) 675.
Allylen, Verbrennungswärme (Berthelot) 498.
Allylessigsäure (Conrad u. Bischoff) 739. — aus Malonsäureäthylester identisch mit der aus Acetessigester (Conrad u. Bischoff) 325.
Allylketon und H (Crow) 115.
Allylmalonsäure (Conrad u. Bischoff) 732. — aus Malonsäureäthylester (Conrad u. Bischoff) 325.
Allylmalonsäureäthylester aus Malonsäureäthylester (Conrad u. Bischoff) 325.
Allylmethylpropylcarbinol (Semlianizin) 115.
Alneïn als Ersatz für Catechu (Savigny u. Collineau) 560.
Aloë, Nachweis in Elixiren, Liqueuren und im Biere (Bornträger) 316.
Aloëöl, ätherisches (Craig) 396.
Alstonia spectabilis (O. Hesse) 533.
Alumen ustum (Bernbeck) 86.
Aluminium, Benutzung in Laboratorien (Stolba) 66. — Fabrication (Howard, Bates u. Pendelton) 416; (W. Ph. Thompson) 576; (Berthaut) 736. — Occlusion v. Gasen (Dumas u. Des Cloizeau) 421. — Spectrum (Ciamician) 579.
Aluminiumhydrat, neue isomere Umwandl. (Tommasi) 612.
Aluminiumlithiumsilicate, neue (Hautefeuille) 217.
Aluminiumoxyd, schwefels., neues (Marguerite) 545.
Aluminiumplatojodonitrit (Nilson) 261.
Aluminiumsalze, Verh. gegen wässeriges Dimethylanilin (Vincent) 279.
Aluminiumsilicate, künstliche Darst. (Meunier) 327.
Aluminiumsulfat, Darst. (Laur) 384. — Fabrication (v. Petraeus) 544. — rohes (Stolba) 328.
Amalgame, alkalische (Berthelot) 129. 130.
Amarin (E. Fischer u. Troschke) 346.
Amarinbenzylchlorid (Claus u. Elbs) 757.
Amarinmethyljodid (Claus u. Elbs) 757.
Amarinverbindungen (Claus u. Elbs) 757.
Ambrit, Zusammensetz. (Zincken) 319.
Ameisensäure, Darst. durch Kohlenoxyd, als Vorlesungsversuch (Merz u. Weith) 354. Siedepunkt und Dampfdichte (Pettersson u. Eckstrand) 469. — Synthese (v. Merz u. Tibiriça) 166. — Synthese aus Kohlenoxyd u. Alkalihydrate (Geuther) 277. — Synthese ders. (Merz) 292. — Umwandl. in Oxalsäure, als Vorlesungsversuch (Merz u. Weith) 354.
Ameisensäuremethyläther, Darstellung (Bardy) 24.
Amenylisopropylessigsäure (O. Frölich) 467.
Amenylvaleriansäure (O. Frölich) 467.
Amenylvaleron (Geuther u. Frölich) 467.
Amide, organische, Einwirk. der Salzsäure (Schulerud) 650.
Amidoäthylbenzol, Einw. von salpetriger Säure (Suida u. Plohn) 263.
Amidoazobenzol, Darst. (Graessler) 512.
Amidoazobenzolsulfosäuren, Darst. (Graessler) 48.
Amidoazoxylol (Nietzki) 343.
m-Amidobenzoësäure, Einw. von Salzsäure (Schulerud) 650.
Amidobenzole, substituirte, Einwirkung der Schwefelsäure (Post) 817.
p-Amidobenzolsulfosäure, Umwandl. in Trimethylbenzbetaïn (Griess) 24.
Amidobuttersäure (Duvillier) 596.
Amidobuttersäureamid (Balbiano) 248.
Amidobuttersäureanilid (Balbiano) 248.
Amidocampher (R. Schiff) 630.
p-Amidodiphenyl, Derivate (Zimmermann) 819.
Amidoisovaleronitril (Lipp) 394.
Amidoketone, aromatische (Doebner) 42[illegible].
Amidokörper, aromatische, Einw. von Brom und Salpetersäure (Nevile u. Winther) 42[illegible]. — Bestimmung (Kern) 45.
Amidokyanconiin (E. v. Meyer) 678.
Amidomethylenbrenzcatechine, Darstellung, Eigensch. (O. Hesse) 148.
Amidomilchsäuren verschiedenen Ursprungs (Erlenmeyer) 483. — Bildung (Melikoff) 567.
Amido-α-Oxycapronsäure, Derivate (Duvillier) 324.
o-Amidophenetole, äthylirte (Förster) 24[illegible].
Amidophenol, viertes (Fittica) 689.
Amidophenylmercaptan, Kenntniss des (A. W. Hofmann) 531. — Oxalsäurederivat dess. (A. W. Hofmann) 531.
Amidophenylsenföl (A. W. Hofmann) 1[illegible].
α-Amidopropionitril (Erlenmeyer u. Passavant) 167.
Amidosäuren, aromatische (Tiemann u. Friedländer) 263.
Amidosäuren mit Alkoholradicalen (Griess) 23. 131.
Amidosulfosäuren, aromatische (Nevile u. Winther) 817.
Amidotriphenylmethan (O. Fischer und L. Roser) 309.
m-Amidozimmtsäure (Mazzara) 132.
Amine, primäre, Einw. von Benzotrichlorid (Stebbins) 532.
Ammon, ameisens., Zers. in höherer Temperatur (Andreasch) 227.
Ammon, kohlens., Zusammensetz. (Maumené) 341. — oxalsaures, Bildungswärme (Berthelot) 323. — salpetersaures, Bildun[illegible]

wärme (Berthelot) 323. — salpetrigsaures, Bildungswärme (Berthelot) 323. — schwefelsaures, Gewinnung aus Theerwasser (Brown) 48. — schwefelsaures, Fabrication (Hills) 80. — (Wallace) 96.
Ammoniak, Absorption von Salzsäure durch Wasser (Rosenfeld) 779. — aus atmosphärischem Stickstoff, Fabrication (W. Müller und Geisenberger) 416. — Ausscheidung im Harn von Kranken (Leube) 371. — Ausscheidung aus dem Thierkörper (Gaehtgens) 86. — Bildungswärme (Berthelot) 17. 322. 580. — (J. Thomsen) 321. 387. — Darst. aus d. Stickstoff d. Luft (Rickmann) 240. 368. — Dichte bei hoher Temperatur (Crafts) 194. — Fabrication (W. Müller und Geisenberger) 416. (Basset) 832. — Gehalt desselben in der Luft (Macagno) 225. — Gewinnung bei der Coakesfabrication (Thieme) 186. — Gewinnung bei der Darstellung der Knochenkohle (Lorenzen) 528. — Verhalten im gesunden und kranken Menschen (Adamkiewicz) 236. — Verhalten im menschlichen Organismus (Coranda) 520. — Vorkommen in den Pflanzen (Pellet) 361.
Ammoniakgummiharz, Verh. bei der Destillation über Zinkstaub (Ciamician) 214.
Ammoniaksalze, Bildungswärme (J. Thomsen) 387. — Darst. (Hennebutte und Mesnard) 336.
Ammoniaksoda, Herst. (Montblanc und Gaulard) 432. — Herst. (Solvay) 464. — Fabrication (Unger) 576. — Neuerungen (Solvay) 336.
Ammoniakverbindungen, Dampfdichte (Mixter) 723.
Ammoniumbromhydrat, Bildungswärm. (Berthelot) 323.
Ammoniumchlorhydrat, Bildungswärme (Berthelot) 323.
Ammoniumeisenoxyd, oxalsaures (Eder und Valenta) 625.
Ammoniumferridoxalat (Eder und Valenta) 828.
Ammoniumferrooxalat (Eder u. Valenta) 830.
Ammoniumfluosilicat, Krystallform (Baker) 396.
Ammoniumfluotitanat, Krystallform (Baker) 396.
Ammoniumfluoxyniobat, Krystallf. (Baker) 396.
Ammoniumfluozirkonat, Krystallform (Baker) 396.
Ammoniumjodhydrat, Bildungswärme (Berthelot) 323.
Ammoniumplatojodonitrit (Nilson) 261.
Ammoniumsulfhydrat, Bildungswärme (Berthelot) 323.
Ammoniumverbindungen (Griess) 308. — neue Art (Griess) 206. — Dampfdichte (Mixter) 723.
Ammonsalze, Einw. auf kohlensauren Kalk (Nivet) 420.
Amylalkohol, inactiver, Amylamine dess. (Plimpton) 650. — giftige Wirkungen (Dujardin) 172. — Verb. mit Baryt und Kalk (Destrem) 392.
Amylanthracendihydrür (Liebermann) 706.
Amylbenzhydroläther (Friedel u. Balsohn) 313.
Amylbenzol, Einw. von Jod (Preis u. Raymann) 263.
Amylen, Umw. in Cymol und Benzolkohlenwasserstoffe (Bouchardat) 565.
Amylenisopropylessigsäure (O. Frölich) 467.
Amylenvaleriansäure (Osc. Frölich) 467.
Amyloxanthranol (Liebermann) 706.
Amylvaleron (Geuther u. O. Frölich) 467.
Anaërobien (J. W. Gunning) 9.
Analcim, künstliche Darst. (de Schultzen) 473.
Analyse, Ausführung mittels Elektrolyse (Luckow) 55. — stickstoffhaltiger organischer Körper (W. H. Perkin) 346. 536.
Anamirtin (Barth und Kretschy) 134.
Andalusit, künstliche Darst. (Meunier) 327.
Anethol, Derivate (Landolph) 149. — Einwirkung von salpetriger Säure (Toenuis) 819.
Anetholborneol, Darst. (Landolph) 149.
Anetholcampher, Darst. (Landolph) 149.
Anetholdihydrür, Darst. (Landolph) 149.
Anetholhexahydrür, Darstellung (Landolph) 149.
Anetholoctohydrür, Darst. (Landolph) 149.
Angelicasäuren (Wilh. v. Müller) 177.
Anhydroatropin (Ladenburg) 570.
Anhydrobenzamidoparatoluylsäure, Oxydation (Brückner) 818.
Anhydrodiamidoparatoluylxylol, Oxydation (Brückner) 818.
Anhydroorthochlorbenzmetaamidoparatoluid (Schreiber) 311.
Anhydrosulfaminisophtalsäure (O. Jacobsen) 690.
Anhydrotoluylketamin (Brückner) 818.
Anilidophenylsenföl (A. W. Hofmann) 131.
Anilin, Einw. einiger Chloride (Girard und Pabst) 569.
Anilin, Einw. von Ferrocyanwasserstoff (Eisenberg) 53. — Einw. von Nitrosodimethylanilin (Pabst, Girard u. Dietz) 101. — Methylirung dess. (Krämer u. Grodzky) 423. — Verb. mit Quecksilberbromid (Klein) 423. — Verb. mit Quecksilberjodid (Klein) 423.
Aniline, isomere aus den isomeren Nitrochlorbenzolen (A. W. Hofmann und Paul Meyer) 131.
Anilinfarben (Engau) 495. — technische u. merkantilische Notizen (Gehe & Co.) 543.
Anilinschwarz, Darst. (Grawitz) 512. — (Schmidlin) 608.
Anilobuttersäure (Balbiano) 248.
Anisaldehyd, Synthese (Etard) 228.
o-Anisidin (Mühlhäuser) 422.
Anisylharnstoff (Mühlhäuser) 422.
Anisylsulfoharnstoff (Mühlhäuser) 422.
Anthracen aus Benzaldehyd (Riban) 130. — Oxydation, Verlauf ders. (Nickels) 71. — Verb. mit Oxydationsstufen des Stickstoffes

(Liebermann u. Lindemann) 705. — Verbrennungswärme (v. Rechenberg) 515.
Anthracenmonocarbonsäure, dritte, aus Anthracenmonosulfosäure (Liebermann und A. Bischof) 133.
Anthracenreihe, Fluorescenz ders. (Liebermann) 426.
Anthrachinon, Constitution (v. Pechmann) 24. — Darst. unter Beobachtung mittels des Polariskops (Nickels) 71. — Reduction (Liebermann) 706. — Verbrennungswärme (v. Rechenberg) 515.
Anthrachinondimethylanilinsulfon (Mac-Houl) 295.
β-Anthrachinondisulfosäure, Einw. von Ammoniak (Bourcart) 295.
Anthrachinonsulfamid (Mac-Houl) 295.
Anthrachinonsulfanilid (Mac-Houl) 295.
Anthrachinonsulfonchlorid (Mac-Houl) 295.
Anthrachinonsulfosäure, Derivate (Mac-Houl) 285. — Einw. von Ammoniak (Bourcart) 295.
Anthracit, Best. des Schwefels (Tschirikow) 537.
Anthrakoxen, Zusammensetz. (Zincken) 319.
Anthranilsäure, Darst. aus o-Nitrotoluol (Greiff) 228.
Anthraoxen, Zusammensetz. (Zincken) 559.
Antiäpfelsäure (Bremer) 262.
Antimon, Atomgewicht (Cooke) 20. 340. — (Mallet) 545. — (R. Schneider) 595. — explos. (Mascarenas y Hernandez) 418. — fein zertheiltes (Böttger) 719. — Spectrum (Ciamician) 579. — technische u. merkantilische Notizen (Gehe & Co.) 541. — Trennung von Zinn (Dewey) 56.
Antimonchlorid, Einw. auf Essigsäureanhydrid (Bertrand) 277. — Reaction des Schwefelkohlenstoffes (Bertrand u. Finot) 661.
Antimonhaltige Verbindungen, Aufschliessung mit Natriumhyposulfit (Donath) 56.
Antimonsalze, Verh. gegen wässeriges Dimethylanilin (Vincent) 279.
Antimontartrate, Constitution (Clarke und Stalle) 792.
Antimontrichlorid, krystallisirtes (Merz und Weith) 226.
Antimonzinnober, Zusammensetz. Bildung (Teclu) 418.
Antisepsis (Wernich) 409.
Antiseptisches und conservirendes Mittel (Jeyes) 176.
Apophyllensäure, Darst., Eigensch. (von Gerichten) 707.
Apparate für Laboratorien und Apotheken (Bitter) 432.
Arachis hypogaea, Eiweisskörp. (Ritthausen) 230.
Aricin, Darst., Eigensch., Salze (Jungfleisch) 450.
Aromatische Säuren, Einführung von Carboxylgruppen (Senhofer u. Brunner) 263. 531.
Aromatische Oxysäuren im Thierkörper (W. Baumann) 695.
Aromatische Verbindungen mit langen Seitenketten, Einw. von Jod (Preis und Raymann) 263.
Arsen, Best. in kleinsten Mengen (Reichardt) 615. — Giftigkeit (Binz und Schulz) 39. — Nachweis in metallfreien Flüssigkeiten (Hager) 373. — Nachweissung und Best. (Boeke) 374. — Schmelzp. (Conechy) 340. — Spectrum (Ciamician) 579. — Bestimmung im Harn (Reichardt) 826. — Scheidung u. Bestimmung (Fischer) [illegible]
Arsenfarbstoffe, Verunreinigung der Luft (Foster) 152.
Arsenhaltige Verbindungen, Aufschliessung mit Natriumhyposulfit (Donath) 56.
Arsenige Säure, Best. bei Anwesenheit von Arsensäure (Leop. Mayer u. Gust. Weber) 549. — Lösungsmittel (Selmi) 226.
Arsensäure, Best. in Cadavern (Mokrousoff) 615. — Volumetrische Bestimmung (Naylor) 315.
Arsenverbindungen, aromatische (La Coste und Michaelis) 358.
Arsenwasserstoff, Stabilität unter dem Einflusse von Schallschwingungen (Berthelot) 210.
Artesischer Brunnen zu Staraja Russa (Sokoloff) 536.
Arzneimittel (Lockwood) 96.
Asbestkohle, Eigensch. (Rocher) 10.
Asepsis (Wernich) 409.
Asparagin, Einw. v. Methyljodid (Griess) [illegible]
Asphalt, Behandlung zur Pflasterung (Farrington) 496. — Zusammensetz. (Zincken) 559.
Assimilation der Pflanze bei Kohlensäurevermehrung (A. Meyer) 54. — bei künstl. Licht (Dehérain u. Maquenne) 73.
Assimilationsenergie, specifische (C. A. Weber) 216.
Atakamit, thermische Untersuchungen (Berthelot) 673.
Athmungsluft, Best. d. Kohlensäure (Marcet) 426.
Athmosphärische Luft, Zusammensetzung (Macagno) 225. — Beobachtung mit Thalliumpapier (Em. Schöne) 661. — Best. der Kohlensäure (Reiset) 447. — Beweis für die Anwesenheit von Ozon (Em. Schöne) 661. — Kohlensäuregehalt (Schlösing und Reiset) 529. — Ozongehalt (E. Schöne) 593. — Unters. (F. Cohn und Miflet) 615.
Atomistik, periodische, Geschichte (Lothar Meyer) 194.
Atropin, identisch m. Daturin (Ernst Schmidt) 295. — identisch mit Hyoscyamin (Ladenburg) 449. — künstliches, identisch mit dem natürlichen (Ladenburg) 53. — Nachweis mittels Chlorzink (Jorisson) 376. — Spaltungsproducte (Ladenburg) 708.
Atropyltropeïn (Ladenburg) 570.
Aurin (Zulkowsky) 475. — oxydirtes (Zulkowsky) 457.
Auslaugungsapparat für Zucker etc. (Scheibler) 47.
Azelaïnsäure (Dale u. Schorlemmer) [illegible]

Azetonitroäthanbenzolsulfosäure, Darstell. (Kappeler) 147.
Azobenzol, Einw. von Zinkäthyl (Frankland und Louis) 533. 691.
Azobenzoldiamidoluol (Stebbins) 343.
Azobenzoldiamidotoluolnitrat (Stebbins) 308.
Azobenzol-p-Dichlorhydrazobenzol, Substitutionsderivate (Calm u. Heumann) 501.
Azobenzoloxycarboxylbenzol (Stebbins) 308. 343.
Azobenzolpyrogallol, Darst. (Stebbins) 147. 308.
Azobenzolsulfokresol (Stebbins) 343.
Azobenzoltrinitrooxybenzol, Darst. (Stebbins) 147. 308.
Azodiphenyl (Zimmermann) 819.
Azodisulfobenzolsäure (v. Reiche) 501.
Azofarbstoffe, neue (Stebbins) 308.
Azoisonitropropanbenzolsulfosäure, Darst. (Kappeler) 147.
Azokörper (Stebbins) 343.
Azolitmin (M. Kretschmar) 536.
Azonitromethanbenzolsulfosäure, Darstell. (Kappeler) 147.
Azosulfobenzolamid (Mahrenholz u. Gilbert) 517.
Azosulfobenzolchlorür (Mahrenholz und Gilbert) 517.
Azosulfobenzolsäure (Mahrenholz u. Gilbert) 517.
Azosulfobenzolsäureathyläther (Mahrenholz und Gilbert) 517.
Azosulfotoluolsäuren (Neale) 569.
Azosulfoxylbenzolphloroglucin (Stebbins) 308.
p-Azosulfoxybenzolphloroglucin (Stebbins) 343.
p-Azotoluol (W. H. Perkin) 533.
Azotometer (Thierry) 779.
Azotometer und Sprengelpumpe (Johnson und Jenkins) 778.
Azoverbindungen (Alexejeff) 757. — gemischte (Kappeler) 147.
Azoxybenzol, Umw. i. Oxyazobenzol (Wallach und Belli) 343.
Azoxydiphenyl (Zimmermann) 819.
Azoxysulfobenzolamid (Brunnemann) 517.
Azoxysulfobenzolchlorür (Brunnemann) 517.
Azoxysulfobenzolsäure (Brunnemann) 517.

Backpulver (Davis) 400.
Bacterien der Fäulniss, chem. Zusammens. (Nencki u. Schaffer) 24. — atmosphärische (Miquel) 599.
Baku-Naphta (Beilstein u. Kurbatoff) 633.
Barbatinsäure (Stenhouse und Groves) 279.
Barium, Spectrum (Ciamician) 579.
Bariumplatojodonitrit (Nilson) 261.
Bariumsuperoxyd, Derivate (Berthelot) 199. — Analyse (Bertrand) 347. — Zersetz. im Vacuum (Boussingault) 545.
Bariumsuperoxydhydrat, Zusammensetzung (Schöne) 341.
Baryt, eupittons. (A. W. Hofmann) 52. — dichlornaphtalinsulfons. (Widmann) 53. — kaustischer, Darst. aus Schwefelbarium (A. Rose) 560. — β-methyloxyglutars. (Sorokin) 107. — parazuckers. (Habermann) 256. — phenanthrencarbons. (Japp) 102. — phenanthrendisulfos. (E. Fischer) 264. — salpeters., Bildungswärme (J. Thomsen) 390.
Base, neue, aus Toluol und Anilin (Edgar F. Smith) 131.
Basen, Neutralisationswärme (J. Thomsen) 196. — aus substituirten Säureamiden (Wallach und Kamenzki) 327. — aromatische, tertiäre, Condensationsproducte (O. Fischer) 358. — organische, sauerstoffhaltige, neue Synthese (Staedel u. Siepermann) 422. — organische, Verbb. mit Quecksilberhaloidsalzen (Klein) 423. — organische, thermische Untersuchungen (Berthelot) 582.
Bastfaser, Chemie ders. (Bevan u. Cross) 680.
Bastnäsit von Colorado (Allen u. Comstock) 396.
Bathvillit, Zusammensetz. (Zincken) 320.
Batterie, galvanische (Anderson) 736.
Benzaldehyd, Einw. von Zink (Riban) 130.
Benzanilidimidchlorid, Einw. von Phenol (Wallach und Liebmann) 342.
Benzenylamidophenylmercaptan (A. W. Hofmann und Schuwirth) 532.
Benzenylmonophenylamidin, Reduct. (Bernthsen u. Szymanski) 423.
Benzfuroïn (Em. Fischer) 484.
o-Benzglycocyamidin (Griess) 423.
Benzhydrol, Constitution (Fittig und Liepmann) 133. — Condensation (Lehne) 294. — Friedel und Balsohn) 313.
Benzhydrolacetat (Friedel u. Balsohn) 313.
Benzhydroläther (Friedel u. Balsohn) 313.
Benzhydryl (C. Friedel u. Balsohn) 547.
Benzhydrylamin (C. Friedel u. Balsohn) 547.
Benzin, Unterscheidung v. Benzol (Allen) 655.
Benzine, Löslichkeit im Weingeiste (Hager) 238.
Benzoanilin (Döbner) 424.
Benzoë, pharmakognostische Notizen (Gehe u. Co.) 558.
Benzoësäure, Darst. aus Benzoëharz (v. Wagner) 94. — Einw. wasserentziehender Mittel (Vangel) 277. — Ausscheidung von Hippursäure während des Fiebers (Weyl u. v. Anrep) 371. — Verbrennungswärme (v. Rechenberg) 515. — Aetherification (Menschutkin) 599.
Benzoësäureharn, reducirende Substanz dess. (E. Salkowski) 451.
Benzol, Bromoxylderivate (Benedikt) 23. — Oxydation durch CuO (Letellier) 114. — Darst. der Jod- u. Bromderivate (Greene) 147. — Bromoxylderivate (Benedikt) 227. — Elektrolyse (Renard) 626. — Unterscheidung von Benzin (Allen) 655. — sechsfach methylirtes, Synthese (A. W. Hofmann) 682. — Einw. von Phosphorchlorür (H. Köhler) 691. — Oxydation durch Ozon (Nencki u. Giacosa) 695. — Verbrennungswärme (Thomsen) 807. — Einwirkung von NO_2 (Leeds) 810. — Constitution (Thomsen) 817.

Benzolabkömmlinge, stickstoffhaltige, methylirte, Oxydation (Brückner) 818.
Benzolhexachlorid, Einwirkung von Wasser u. von Silberoxyd (Leeds u. Everhart) 817.
Benzonitril, Einw. von Zinkäthyl (Frankland u. Evans) 533. 691.
Benzophenon, Constitution (Fittig u. Liepmann) 133.
Benzotrichlorid, Einw. von Kupferpulver (Hanhardt) 204. — Verbb. mit Phenolen u. tertiären aromatischen Basen (Doebner) 343.
Benzoyläthylharnstoff (Leuckart) 202.
Benzoylaldehyd, Synthese (Etard) 228.
Benzoylameisensäure, Einw. von übermangans. Kali (Rich. Meyer u. Baur) 681.
Benzoylamidodiphenyl (Zimmermann) 819.
Benzoylamidophenylmercaptan (A. W. Hofmann) 132.
Benzoylbenzoësäure, Constitution (Fittig u. Liepmann) 133.
o-Benzoylbenzoësäure, Verbb. mit Phenolen (v. Pechmann) 692.
Benzoylcarbonat,Oxydationsproducte(Breuer u. Lincke) 345.
Benzoylditolylhydrazin (Lehne) 690.
Beize auf Türkischroth (Laro) 224. — schwarze für Holz (Godeffroy) 239.
Beleuchtung, elektrische, Regulator (Latschinoff) 722.
Belladonna, Alkaloide (Ladenburg) 449.
Belladonnin (Kraut) 150.
Benzylamarinbenzylchlorid (Claus u. Elbs) 757.
Benzylcyanid, Einw. von Brom auf Phenylessigsäure (Reimer) 311.
Benzylidenmonophenyldiamin (Bernthsen u. Szymanski) 423.
Benzylmalonsäure (Conrad u. Bischoff) 739.
Benzylmethylacetessigester (Conrad und Bischoff) 739.
Benzylmethylessigsäure aus Malonsäureäthylester (Conrad u. Bischoff) 325. 739.
Benzylmethylmalonsäure aus Malonsäureäthylester (Conrad u. Bischoff) 325.
Benzylmethylmalonsäureäthylester aus Malonsäureäthylester (Conrad u. Bischoff) 325,
Benzylsulfinsäure (Rob. Otto u. Lüders) 519.
Benzylsulfhydrat (Rob. Otto u. Lüders) 519.
Berberin, Nachweis mittels Chlorzink (Jorisson) 376.
Berengilit, Zusammensetz. (Zincken) 559.
Berg- und Hüttenproduction Deutschlands 1879. 381.
Bergwerksbetrieb in Oesterreich in 1878. 77.
Bergwerksproduction in Preussen in 1878. 63. — In Deutschland in 1877 u. 1878. 78.
Berliner Blau, krystallisirtes (Gintl) 357.
Bernardinit, Zusammensetz. (Zincken) 319. — Natur u. Ursprung (Stillmann) 697.
Bernstein, Zusammensetz. (Zincken) 319.
Bernsteinsäure, Verbrennungswärme (v. Rechenberg) 515. — Einw. von Jod (Birnbaum u. Gaier) 567. — Cyanverbindungen (Herm. Möller) 647.
Bernsteinsäureäthylester (Urech) 646.
Beryllium, Atomgew. u. wichtigste Eigensch. (Nilson u. Pettersson) 612. — Atomgewicht (Lothar Meyer) 789.
Berylliumplatojodonitrit (Nilson) 261.
Berylliumsalze, Verh. gegen wässeriges Dimethylanilin (Vincent) 279.
Bessemerbirnen, Basische Ziegel zum Ausfüttern (Riley, Siemens, Richards, Williamson, Bell) 10.
Bessemerschlacken, Phosphate (S. Gilchrist Thomas) 576,
Bestimmungen, thermische (Berthelot) 77.
Betaorcin, Derivate (Stenhouse u. Groves) 517.
Betaorcinol und Derivate (Stenhouse und Groves) 279. 628.
Beziehungen zwischen den physikalischen Eigensch. zur chem. Constitution (Brühl) 17. 481. 580. 657.
Bier, Best. der Phosphorsäure 106. — Alkaloide dess. (Griessmayer) 174. — Best. des Glycerins (Griessmayer) 251. (Liebermann) 378. — Nachweis von Aloë (Borntträger) 316. — Conservirung (Lesemeister) 352. — Best. u. Bedeutung der Kohlensäure (Langer und Schultze) 438. — Apparat zur Conservirung dess. (Lesemeister) 446. — Bestimmung des Phosphors (Geissler) 824.
Bierbrauerei, Rundschau (Griessmayer und Hansen) 455.
Biere, Königsberger (Schrader) 366. — Verschank (Reichardt) 746.
Biergährung, Störung durch Bacterien (Marpmann) 360.
Biguanid, Synthese (Rob. Herth) 107.
Bilirubin, Best. (Hirschfelder) 104.
Blanc fixe, Prüfung dess. 512.
Blauholz, Unterscheidung (v. Höhnel) 10[illegible].
Blausäure, Verh. von Aldehydammoniak (Erlenmeyer u. Passavant) 168. — Bereitung (Actiengesellschaft Croix) 4[illegible]. — Vork. im Tabaksrauch (Le-Bon u. Noël) [illegible]
Blei, Löslichkeit in Petroleum (C. Engler) 219. — Entsilbern (y Garzia) 384. — Einw. des Wassers (Rosques) 546. — Maassanalytische Best. (Diehl) 551. — Doppelsalz von ameisens. u. essigs. (Ploechl) 6[illegible]. — Nachweis in Gläsern u. Emaillen (Max Müller) 719. — Bestimmung im Harn (Reichardt) 826. — s. Werkblei.
Bleiäthylmercaptid, Verh. bei höherer Temperatur (Rob. Otto) 580.
Bleichereien, Schädlichkeit der Abflüsse (Weigelt) 372.
Bleikammer, Einführung der Salpetersäure mittels Dampf (Burgemeister) 446.
Bleikammergase, Untersuchungen (G. E. Davis) 615.
Bleikammerkrystalle, Verwendung (Girard und Pabst) 747.
Bleimennige, Maassanalytische Best. (L[illegible]) 376.
Bleioxyd, dibromacetylendicarbonsaures (Bandrowski) 52. — dichlornaphtalinsulfons. (Widmann) 53. — salpetersaures

Bildungswärme (Berthelot) 323. (J. Thomsen) 390.
Bleiplatojodonitrit (Nilson) 261.
Bleisalze, Verh. gegen wässeriges Dimethylanilin (Vincent) 279.
Bleiweiss, Fabrication (Brumlen) 176. — Fällen aus Lösungen von basischessigsaurem Blei (Büssing) 496. — Darst. (Lewis) 528. — Mahlen dess. (Martin) 528.
Blut, Zuckergehalt (Beile) 151. — vermeintl. Vork. von Ozon (v. Babo) 162. — Nachweis in Flüssigkeiten, Harn, Zeug und Erden (V. Schwartz) 251. — Einw. von Peptone (Albertoni) 604. — Nachweisung u. Best. des Kohlenoxydes (J. v. Fodor) 669. — physikalische Chemie (Hüfner) 823.
Blutalbumin, technische u. merkantilische Notizen (Gehe u. Co.) 543.
Blutflecke, Untersuchung (Struve) 714.
Boden, absorbirende Eigensch. dess. (Nivet) 421. — Best. des Kohlenstoffes (Warington und Peake) 537. 760. — Bestimmung der Durchlässigkeit (Seelheim) 821.
Bodenanalyse, chemisch-physikalische (Sestini, Funaro u. Pellegrini) 346.
Bodenkunde (Orth) 46.
Bodenluft, Kohlensäuregehalt (Wollny) 694.
Bombiccit, Zusammensetz. (Zincken) 319.
Bonsilat (Hyat) 574.
Bor, Valenz (Michaelis u. Becker) 166. — Spectrum (Ciamician) 579. — Stellung in der Reihe der Elemente (Etard) 755.
Borax, technische u. merkantilische Notizen (Gehe u. Co.) 542.
Borcitronensaure Salze (Scheibe) 739.
Bordeciwolframsäure (Klein) 666.
Borduodeciwolframsäure (Klein) 666.
Borkupferverbindung B_2Cu_3 (Marsden) 756.
Boromolybdate (Mauri) 547.
Borowolframiate (Mauri) 547. (D. Klein) 449.
Borowolframsäure (Klein) 666.
Branntwein, giftige Wirkungen (Dujardin) 173.
Brassica Napus, Eiweisskörper (Ritthausen) 230.
Brauerei, Rundschau (Griessmayer) 106. — Betriebsstörung veranlasst durch Bacterien (Marpmann) 360. — Rundschau (V. Griessmayer) 438.
Brauereipraxis (Chodounsky) 106.
Braunstein, antimonhaltiger (Reinsch) 546.
Braupfanne (Wundram) 439.
Brennstoffe, chemische Technologie (Ferd. Fischer) 397.
Brennwerth, Bestimmung (F. Fischer) 97.
Brenzcatechin, Darst. aus Catechu (Löwe) 88. — Einwirkung des Benzoylchlorids u. Benzotrichlorids (Doebner) 203. — Einw. von Benzotrichlorid (Doebner) 343. — Einw. von Chlorkohlensäureäther (Bender) 344. — physiologisches Verh. (Brieger) 372.
Brenzterebinsäure (Bredt u. Fittig) 115.
Brom, Dichte bei höherer Temperatur (Crafts) 98. — Gewinnung von Jod (R. Müller u. H. Böckel) 176. — Gewinnung (Rob. Müller jun. u. Böckel) 224. — Nachweis (Hager) 251. — Dichte des Dampfes bei Gelbgluth (V. Meyer u. Züblin) 257. — Substitutionsgeschwindigkeit in der Fettreihe (Hell und Urech) 291. — continuirliche Darst. (Borsche) 496. — technische u. merkantilische Notizen (Gehe u. Co.) 542. — Prüfung auf Jod (Jorissen) 549. — Spectrum (Ciamician) 579. — Best. in Bromaten (Orloff) 615. — Anwendung in der Analyse (Reichardt) 709. — Herstellung (Ver. chem. Fabriken in Leopoldshall 777.
Bromaceton, Darst., Derivate (Emmerling u. Rich. Wagner) 649.
Bromacetylcatechin (Liebermann u. Tauchert) 370.
Bromacetylmethylessigäther, Darst. (Demarçay) 470.
Bromaluminium: Aluminiumbromid, Reactionen auf organische Körper (Gustavson) 166.
Bromamidoanisole (Staedel u. Damm) 422.
β-Bromamidophenylessigsäure (Bedson) 130.
Bromammonium, Bildungswärme (Berthelot) 323.
Bromanil, Einwirkung auf secundäre und tertiäre Monamine (Stebbins) 819.
Bromanilid des Phenylglykokols (Dennstedt) 206.
p-Bromanilin, Derivate (Dennstedt) 206.
Brombenzenylbromid, Ersetzung des Broms (Jackson) 52.
Brombenzol, Darst. (Greene) 147.
o-Brombenzylalkohol, (Jackson und White) 501.
o-Brombenzylamin, primäres (Jackson und White) 501.
o-Brombenzylbromid (Jackson u. White) 501.
o-Brombenzylcyanid (Jackson u. White) 501.
o-Brombenzylsulfocyanat (Jackson u. White) 501.
Brombenzylverbindungen (Jackson u. White) 501.
Bromberyllium, Schmelzpunkt (Carnelley u. Williams) 339.
Bromblei, Reduction durch Wasserstoff (Potilitzin) 20.
Brombromkalium, Bildungswärme (Berthelot) 338.
Brombuttersäure, Einw. von Silber (Hell u. Mühlhäuser) 292.
Brombuttersäureäthylester, Einw. von Silber (Hell u. Mühlhäuser) 325.
Bromcadmium, Reduction durch Wasserstoff (Potilitzin) 20. — Siedepunkt (Carnelley u. Williams) 339.
Bromcampher, Einw. von Chlorzink (R. Schiff) 630. — Stellung des Broms (R. Schiff) 630.
Bromdiphenylmethan (Friedel u. Balsohn) 313. — Einw. auf Ammoniak (C. Friedel u. Balsohn) 547.
Bromfumarsäuredimethyläther (Anschütz) 117.
Bromgelatineverfahren (Fabre) 120.
Bromglycyrretin (Habermann) 271.

p-Bromhydrocarbostyril (Gabriel u. Zimmermann) 692.
Bromhydroresochinon (Baeyer u. Schraube) 346.
p-Bromhydrozimmtsäure (Gabriel u. Zimmermann) 692.
Bromjod, Bildungswärme (Berthelot) 337.
Bromkalium, Prüfung (Hager) 251.
Bromkupfer: Kupferbromid, Schmelzpunkt u. Siedepunkt (Carnelley u. Williams) 339. — Kupferbromür, Schmelzpunkt (Carnelley u. Williams) 339.
Bromlösung als Reagens (L. de Koninck) 824.
Brommaleïnsäurediäthyläther (Anschütz) 117. — dimethyläther (Anschütz) 117.
Brommethakrylsäure, Zersetzung durch Aetzkali (Friedrich) 596.
Bromethylthymol (Paterno und Canzoneri) 818.
β-Brommilchsäure, Darst. (Melikoff) 393.
Brommucobromsäure aus Mucobromsäure (Hill) 325.
α-Bromnaphtalin (Beilstein und Kurbatow) 424.
Bromnitroanisole (Staedel u. Damm) 422.
Bromnitrocampher (R. Schiff) 630.
Bromnitrophenylessigsäure (Bedson) 130.
Bromoform (Bourgoin u. Petrieff) 597.
p-Bromorthonitrohydrozimmtsäure (Gabriel u. Zimmermann) 692.
Bromphenanthrensulfosäure (Anschütz u. J. v. Simenski) 548,
Bromphenylessigsäure (Bedson) 130.
Bromphenylglykokoll (Dennstedt) 206.
Bromphenylglykokolläther (Dennstedt) 206.
Bromphenylsenföl (Dennstedt) 206.
Bromphenylsulfoharnstoff (Dennstedt) 206.
Bromphenylurethan, geschwefeltes (Dennstedt) 206.
Bromquecksilber: Quecksilberbromid, Schmelzpunkt u. Siedepunkt (Carnelley u. Williams) 339.
Bromresochinon (Baeyer u. Schraube) 346.
Bromsilber, photochemisches Verh. bei Gegenwart von Gelatine (Herm. W. Vogel) 547. — Photochemie dess. (Eder) 748. 761.
Bromsilbergelatine, Bereitunng (van Monckhoven) 811.
Bromtellur, Siedepunkt (Carnelley und Williams) 339. — Tellurbromür, Schmelzpunkt (Carnelley u. Williams) 339.
o-Brom-α-toluylsäure (Jackson u. White) 501.
Bromverbindungen, Bildungswärme (Thomsen) 196.
Bromwasserstoffsäure, Prüfung (Hager) 251. — Aetherification (Villiers) 485. — als scharfes Reagens auf Kupfer (Endemann u. Prochazka) 536.
Broncen, französische, Zus. (Grinaud) 93.
Brot, Nachweis von Alaun (Lenz) 221.
Brucin, Nachweis mittels Chlorzink (Jorissen) 376.
Brunnenwasser, Untersuchung auf Leuchtgasabfälle (Philipps) 104.
Buchenholztheerparaffin, Vork. einer höheren Fettsäure in dems. (Hell u. Hermanns) 64?.
Buchdruckfarbe, schwarze (Günther) 512.
Butallylmethylcarbinol (Crow) 115.
Butenylbutylvaleron (Geuther und Frölich) 467.
Butter, Prüfung (Lenz) 172. — (Wittstein) 239. — (Medicus u. Scherer) 397. — Conservirung (G. Bischoff) 496. — ranzige, Behandlung (Spormann) 560.
Buttersäure, Zersetz. durch Zinkstaub (H. Jahn) 585. — Synthese (Ljubavin) 73?.
Buttersäureferment (Ferrand) 408.
Butyranilbetaïn (Balbiano) 248.
Butyrellit, Zusammensetz. (Zincken) 55?.
Butyron, Zersetzung durch Zinkstaub (H. Jahn) 585.
Butyrylchlorür, Einwirkung von Zinkpropyl (Scerbakoff) 646.
Butylalkohol, giftige Wirkungen (Dujardin) 172. — Einwirkung auf Calciumoxychlorid (Ditte) 723.
Butylamin aus Knochenleim (Weidel und Ciamician) 262.
Butylbenzol, Oxydation im Thierkörper (Nencki u. Giacosa) 695.
Butylchloralhydrat, Dissociation (R. Engel u. Moitessier) 402.
Butylen, Constit. (Konovaloff) 587.
Butylglykol, primär-tertiärer, Oxydation (Nevole) 469.
Butyljodid, tertiäres, Reactionen (Dobbin) 487.

Cadaveralkaloide (Husemann) 380.
Cadmium, Best. bei Gegenwart von Zink (Hutschinson) 172. — Phosphate und Arseniate (Demel) 226. — Trennung von Zink (Iver) 616.
Cadmiumoxyd, parazuckers. (Habermann) 256.
Cadmiumplatojodonitrit (Nilson) 261.
Cadmiumsalze, Verh. gegen wässeriges Dimethylanilin (Vincent) 279.
Cäsiumplatojodonitrit (Nilson) 261.
Caffeïn, Nachweis mittels Chlorzink (Jorissen) 376.
Caffeol (Bernheimer) 549.
Calcium, Dissociation (Herm. W. Vogel) 209. 491. — Spectrum (Ciamician) 570.
Calciumplatojodonitrit (Nilson) 261.
California Bay-tree, ätherisches Oel dess. (Stillmann) 370.
Calorimeter, ältere u. neuere (F. Fischer) 9?.
Calycin (Hesse) 820.
Camphen des Borneols u. Camphers (Kachler u. Spitzer) 293.
Campher, Einw. von Jod (Preis u. Raymann) 263. — Einw. von Chlorwasserstoff (W. Alexejeff) 630. — Verb. mit wasserhaltigem Chloral (Cazeneuve u. Imbert) 6??.
Campherchloride, zur Kenntniss ders. (Spitzer) 313.
Camphergruppe, neuer Kohlenwasserstoff (Kachler u. Spitzer) 629. — Constitution (Schiff u. Maissen) 819.

Campherkohlensäure (Kachler und Spitzer) 630.
Camphersäure, Einwirk. wasserentziehender Mittel (Vangel) 277. — Darstellung (Maissen) 819.
Camphydren (Armstrong) 548.
Camwood, Unterscheidung (v. Höhnel) 106.
Cantharidin, Darst. (Dieterich) 237. — Nachweis mittels Chlorzink (Jorisson) 376.
Capronsäurelacton (Landsberg) 393.
Caprylalkohol, giftige Wirkungen (Dujardin) 172.
Carbamidsulfonessigsäure (Andreasch) 500.
Carbazol, Einwirkung. von Oxalsäure (Suida) 227.
Carbazolderivate (Graebe u. B. v. Adlerskron) 293; (Knecht) 293.
Carbolsäure, Rothwerden (Hagen) 178.
Carbonate, Bildungswärme (J. Thomsen) 196. — Fabrication (Stearus) 560. — rhomboëdrische, Isomorphie (Tschermak) 631.
Carbonyl, Spectrum (Ciamician) 579.
Carbopyrolamid (Weidel u. Ciamician) 262.
Carbopyrotritarsäure aus Diacetsuccinsäureester (Harrow) 325.
Carbopyrrolsäure, Derivat ders. (Weidel u. Ciamician) 262.
β-Carbopyrrolsäure (Ciamician) 613.
Carica Papaya, pharmakognostische Notizen (Gehe u. Co.) 558. — Verdauungsferment Papacia (Bouchut) 599.
Carnallitsalze, Behandlung zur Darst. von Kaliumsulfat (Hake) 512.
Carobablätter, Abstammung (Hesse) 372.
Caryophyllin, Zusammensetzung u. Derivate (Hjelt) 359.
Cassitorit von Coosa (Shepard) 632.
Catechin, empirische Formel dess. (Liebermann u. Tauchert) 370.
Catechu, Verarbeitung auf Brenzecatechin (Löwe) 88.
Celluloid, Erfindung u. Herstellung 334.
Cellulose, Formel (Jos. M. Eder) 170. — Verbrennungswärme (v. Rechenberg) 515.
Cement, Herstellung u. Eigenschaften (Wilson, Nagel u. Kämp, Schott, Bertina, Jacob u. Böhme) 240. 543.
Ceresin aus Erdwachs (Ujhely) 220. — Auffindung im Wachs (Hager) 383. — technische u. merkantilische Notizen (Gehe u. Co.) 541. — Bleichen (Ofenheim) 544.
Ceroplatojodonitrit (Nilson) 261.
Cerverbindungen, Elektrolyse (E. F. Smith)
Cerwolframat, neutrales (Cossa u. Zechini) 789.
Cetylalkohol, giftige Wirkungen (Dujardin) 172.
Characin, Darst., Eigenschaften (Phipson) 71.
Chelidonin, Nachweis mittels Chlorzink (Jorissen) 376.
Chemie, gerichtl., Bedeutung der Ptomaïne (Husemann) 380.
Chemie, Geschichte des Wortes (R. Angus Smith) 657.
Chemische Constante (Janovsky) 57.
Chemische Stabilität unter dem Einflusse von Schallschwingungen (Berthelot) 209. — gegen Schallschwingungen (Berthelot) 580.
Chemismus im Thierkörper (Kochs) 235.
Childronit, Zusammensetzung (Penfield) 314.
Chinaalkaloide, charakteristische Eigensch. (Jungfleisch) 150. 249. 450. — Trennung u. Best. (Hilbig) 551.
Chinäthonsäure, Bildung im Organismus (Kossel) 603.
Chinamin, Zusammensetz. u. optisches Verh. (Hesse) 102.
Chinarinden, Kenntniss ders. (O. Hesse) 236.
Chinasäure (Skraup) 628. — Umwandlung in Hippursäure im Organismus (Stadelmann) 38. — Untersuchung (O. Hesse) 131.
Chinhydron, Constit. (O. Hesse) 204.
Chinicin, charakteristische Eigensch. (Jungfleisch) 150.
Chinidin, charakteristische Eigensch. (Jungfleisch) 150. — Geschichte und Nomenclatur (Kerner) 495.
Chinin (Skraup) 296. — Trennung v. Strychnin (Dwars) 78. — charakteristische Eigenschaften (Jungfleisch) 150. — schwefels., Prüfung auf fremde Chinaalkaloide (Kerner) 315. — Nachweis mittels Chlorzink (Jorisson) 376. — Geschichte u. Nomenclatur (Kerner) 495. — Best. in Chinarinden (Hielbig) 713.
Chinaalkaloide, Verh. gegen übermangans. Kalium (Hoogewerff u. van Dorp) 707.
Chininharne, Beschaffenheit ders. (Bornträger) 696.
Chininhydrat, charakteristische Eigensch. (Jungfleisch) 150.
Chininprobe, officielle (O. Hesse) 713.
Chininsäure (Skraup) 628.
Chininsulfat, Krystallwassergehalt (O. Hesse) 713.
Chinoidin, borsaures, krystallisirtes (Pavesi u. Jobst) 296.
Chinolin, Homologe dess. (Ad. Baeyer und Jackson) 150. — Synthese (Skraup) 359; (Königs) 450. — Reduction (Wischnegradsky) 630.
Chinolindicarbonsäure (Graebe u. Caro) 169.
Chinolinmonocarbonsäure (Graebe u. Caro) 169; (Skraup) 628.
Chinolinreihe (Skraup) 808.
Chinon, Untersuchung (O. Hesse) 131. — aus dem Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{12}$, Derivate (Breuer u. Zincke) 294.
Chinonartige Verbindungen, Einw. von Ammoniak in Wasser (Ludwig u. Mauthner) 627.
Chinonchlorimid (Hirsch) 818.
Chinondichlordiimid (Hirsch) 818.
Chinone, gebromte (Saramo) 178. — Einw. zinkorgan. Verb. (Japp) 295. 549. — gechlorte (Levy u. Schultz) 628.
Chitin, Zusammensetz., Spaltung (Ledderhose) 394.
Chlor, chemische Natur (V. Meyer) 5. — Volumetrische Aequivalenz mit Sauerstoff (A. W. Hofmann) 5. — Dichte bei höhe-

rer Temperatur (Crafts) 97; (V. Meyer u. Züblin) 257; (V. Meyer) 661. — Best. in Samen u. Futterkräutern (Nolte) 43. — Best. im Chloralhydrat (Naumann) 171. — Best. in Chloraten (Orloff) 615. — Best. zugleich mit S. u. N. (Spica) 249. — Best. mittels Schwefelsäure und chroms. Kali (Wiley) 347. — Bestimmung (Willm) 625. — Erkennung u. Best. neben Brom und Jod (Vortmann) 347. — Darstell. (Townsend) 576. — Spectrum (Ciamician) 579. — Auflösung in Wasser (Berthelot) 609. — Nachweis (Hager) 251. — Verdrängung im Kaliumchlorid durch Brom (Potilitzin) 611. — thermische Untersuchungen über die Darst. dess. (Berthelot) 658.

Chloracetanilid (Wallach und Kamenzki) 327.

Chloral, wasserhaltige Verb. mit Campher (Cazeneuve u. Imbert) 692.

Chloralanhydriddampf, Spannung (Moitessier u. Engel) 129.

Chloralhydrat, Dampfzustand (Würtz) 65. — Bildungswärme (Berthelot) 98. 210. 737; (Würtz) 98. — Dissociationsspannung (Moitessier und Engel) 129. — Best. des Chlors (Naumann) 171. — Best. d. Bildungswärme (Berthelot) 191. — Verbindungswärme (Würtz u. Deville) 201. — Erkennung (Belohoubek) 431. — Apparat zur Best. der Bildungswärme dess. (Würtz) 448.

Chloraluminium, sogenanntes, der Tuchfabriken (Stolba) 328. — Einwirkung auf manche Kohlenstoffverb. (J. Gustavson) 584.

Chloraluminium: Aluminiumchlorid, Reactionen auf organ. Körper (Gustavson) 166.

Chlorammonium, Bildungswärme (Berthelot) 323.

p-Chloranilin (A. W. Hofmann u. Paul Meyer) 131.

Chlorantimon: Antimonpentachlorid, Verh. gegen Phosphortrichlorid (H. Köhler) 418.

Chlorbarium, Wechselzersetzung durch Kaliumoxalat (Muir und Slater) 87; (Muir) 274.

o-Chlorbenzamidoparatoluid (Schreiber) 311.

o-Chlorbenzmetanitroparatoluid (Schreiber) 311.

p-Chlorbenzylalkohol (Jackson u. Field) 739.

p-Chlorbenzylamin (Jackson u. Field) 740.

p-Chlorbenzylbromid (Jackson u. White) 501.

p-Chlorbenzylchlorid (Jackson u. Field) 739.

p-Chlorbenzylcyanid (Jackson u. Field) 739.

p-Chlorbenzyldisulfid (Jackson u. White) 501.

p-Chlorbenzyldisulfiddioxyd (Jackson und White) 501.

p-Chlorbenzylmercaptid (Jackson u. White) 501.

o-Chlorbenzparatoluid, Darst. und Derivate (Schreiber) 311.

p-Chlorbenzylsulfosäure (Jackson u. White) 501.

p-Chlorbenzylsulfocyanat (Jackson u. Field) 740.

p-Chlorbenzylverbindungen (Jackson u. White) 501.

Chlorberyllium, Schmelzpunkt (Carnelley u. Williams) 339.

Chlorblei, Reduction durch Wasserstoff (Potilitzin) 20. — Einw. von Chlor u. Chlorwasserstoff (Ditte) 789.

Chlorbrom, Bildungswärme (Berthelot) 3..

Chlorcäsium, Schmelzpunkt (Carnelley u. Williams) 339.

Chlorcalcium, Wechselzersetzung mit Natriumcarbonat (Muir u. Slater) 81.

Chlorcalcium: Calciumoxychlorid, Zersetzung durch Wasser u. Alkohole (Ditte) 72..

Chlorchrom: Chromsesquichlorid, krystallisirtes (Mengeot) 665.

Chlorchromsaure Salze (Praetorius) 11..

Chlorcrotonsäuse (Kahlbaum) 116.

a-Chlordinitrophenolanilin (Edgar F. Smith u. G. K. Peirce) 131.

Chlordinitrophenole, isomere (Edgar F. Smith u. G. K. Peirce) 131.

Chloreisen: Eisenchlorid, Schmelzpunkt (Carnelley u. Williams) 339. — Zersetzung (Eder) 612.

Chloressigsäure, Einw. von Thymol (Saarbach) 246. — Einw. von Phenolnatrium (Saarbach) 246. — Einw. von Eugenol (Saarbach) 246.

Chlorimetrie (Pickering) 103.

Chlorisobuttersäureäthyläther, Einwirk. des Kalihydrates (Testa) 792.

Chlorisobutylmalonsäureäthylester aus Malonsäureäthylester (Conrad und Bischoff) 325.

Chlorjod: Dreifach-Chlorjod, Bildungswärme (Berthelot) 337. — Einfach-Chlorjod, Bildungswärme (Berthelot) 337.

Chlorkalium, Löslichkeit mit Chlornatrium (Schönach) 20.

Chlorkalk, Bereitung (Kopfer) 528. — Bildung u. Constit. (Lunge u. Schäppi) 5.. — Herstellung (Kopfer) 782.

Chlorkalk-Goldbad (Blanchard) 810.

Chlorkohlensäureäthyläther, Reaction auf einige Aminbasen (Schreiner) 178.

Chlorkupfer: Kupferchlorid, Schmelzpunkt und Siedepunkt (Carnelley u. Williams) 339. — Kupferchlorür, Siedep. (Carnelley u. Williams) 339.

Chlorkyanconiin (E. v. Meyer) 678.

Chlormagnesium, Entchlorung (Gebr. Bardohr) 544.

Chlormalonsäureäthylester aus Malonsäureäthylester (Conrad u. Bischoff) 325.

Chlormetalle, flüchtige, Verh. in der Wärme u. Dampfdichte (V. Meyer u. Züblin) 3..

Chlormethakrylsäure (Kahlbaum) 116.

Chlormilchsäure aus Akrylsäure (Melikoff) 52. — flüssige, Constit. (Melikoff) 3..

Chlormolybdän: Molybdänacichlorid (Puttbach) 165.

Chlormolybdän: Molybdänpentachlorid (Puttbach) 165.

Chlornatrium, Löslichkeit mit Chlorkalium (Schönach) 20.

m-Chlornitrosalicylsäure (Edgar F. Smith u. G. K. Peirce) 131.
Chlornitrosenföl (A. W. Hofmann) 131.
Chlorobromhydrin (Grimaux u. Adam) 278.
Chloroform, Bildung aus Alkohol u. Chlorkalk (Béchamp) 788.
Chlorophyll (Rogalski) 361; (R. Sachsse) 741. — Function in der Pflanze, Zersetzung im Licht (Pringsheim) 10. 27. — krystallisirtes (Chantier) 37. — chemische Natur (Hoppe-Seyler) 409. — Entstehung (Flauhaut) 411. — modificirtes, von Eucalyptus globulus (Schunck) 600.
Chlorophyllan, Zersetzungsproducte (Hoppe-Seyler) 409.
Chlorophyllbildung, Einfluss des Lichtes (Stöhr) 600.
Chloroxaläthylin (Wallach u. E. Schulze) 327.
Chloroxalallylin (Wallach u. Stricker) 327.
Chloroxalamylin (Wallach und E. Schulze) 327.
Chloroxalpropylin (Wallach u. E. Schulze) 327.
Chlorpalladium: Palladiumchlorür, Verb. mit Harnstoff (Drechsel) 23. — Palladiumchlorür, Verbindungen mit Ammoniakgas (Isambert) 806.
Chlorpentabromäther (J. Denzel) 6.
Chlorphenylsenföle, Darst., Eigensch., Derivate (A. W. Hofmann) 131.
Chlorplatin: Platinchlorid, Verunreinigung mit Goldchlorid (Gintl) 449.
α-Chlorpropionsäure, Einwirk. von Phenolnatrium (Saarbach) 246.
Chlorquartenylsäure (Kahlbaum) 116.
Chlorquecksilber: Quecksilberchlorid, Reduction durch organ. Substanzen im Licht (J. M. Eder) 2. — Schmelzpunkt u. Siedepunkt (Carnelley u. Williams) 339.
m-Chlorsalicylsäure, Nitriren (Edgar F. Smith u. G. K. Peirce) 131.
Chlorsenföl (A. W. Hofmann) 131.
Chlorsilber, Reduction im Lichte (Tommasi) 261. — Zersetzung durch Wasserstoff (Potilitzin) 626.
Chlorstrontium, Zersetzung durch Schwefel- (Muir u. Slater) 81.
Chlorsulfonsäureäther (Claesson) 245.
Chlortellur: Tellurchlorid, Schmelzpunkt (Carnelley u. Williams) 339. — Schmelzpunkt (Carnelley u. Williams) 339.
Chlortetrakrylsäure (Kahlbaum) 116. — Verh. beim Schmelzen (Geuther) 227.
Chlortitan: Titantetrachlorid, Verbind. mit Acetychlorid (Bertrand) 393. — Verb. des Aethyläthers (Bertrand) 487. — Verb. mit Phosphorchlorür (Bertrand) 547.
p-Chlor-α-Tolylsäure (Jackson u. Field) 740.
Chlortribromaceton (Grimaux u. Adam) 278.
Chlortribromäthylen (J. Denzel) 6.
Chlorverbindungen, Bildungswärme (J. Thomsen) 196.
Chlorwasserstoff, Nachweis mittels Schwefelsäure u. chroms. Kali (Wiley) 347.
Chlorwasserstoffsäure, wässrige, spec. Wärme (Hammerl) 19. — Aetherification (Villiers) 486.
Cholansäure, Beziehung zur Cholecamphersäure (Latschinoff) 599.
Cholecamphersäure, Eigensch., Beziehung zur Cholansäure (Latschinoff) 599.
Cholsäure, Bestimmung (Hirschfelder) 104. — Oxydation ders. (Kutscheroff) 133. — Oxyd ders. (Moissan) 756. — Fettgehalt ders. (Latschinoff) 823.
Chrom, Best. als Chromoxyds (Willm) 40. 56. — Best., Fehler dabei (Willm) 56. — Schwefelverbindungen (Groeger) 261. — Sulfide und Selenide dess. (Moissan) 356.
Chromalaune, Accomodation (Polis) 261.
Chromamalgam (Moissan) 756.
Chromoxyd, Einw. von Schwefelwasserstoff, Sauerstoff und Chlor (Moissan) 612.
Chromoxydsalze, Verh. gegen wässeriges Dimethylanilin (Vincent) 279.
Chromplatojodonitrit (Nilson) 261.
Chromsesquioxyd, Einw. von Chlor (Moissan) 546. — Cichorienkaffee (Mategczek) 88.
Cigarettenpapier, Asche (Stolba) 267.
Cinchomeronsäure, Bildung aus Chinin (Weidel u. M. v. Schmidt) 214. — identisch mit Pyridindicarbonsäure (Skraup) 262.
Cinchonidin, Geschichte und Nomenclatur (Kerner) 495.
Cinchonin, salzs., Einw. von Phosphorsuperchlorid (W. Königs) 212. — Nachweis mittels Chlorzink (Jorissen) 376. — Geschichte und Nomenclatur (Kerner) 495. — Best. in Chinarinden (Hielbig) 713.
Cinchoninsäure (Skraup) 628.
Cinnamyltropeïn (Ladenburg) 570.
Citronenöl, käufliches, Zusammensetz. und Eigensch. (Flawitzky) 570.
Citronensäure, Einw. wasserentziehender Mittel (Vangel) 277. — Einw. auf Mineralien (Bolton) 374. — Synthese (Grimaux und Adam) 484. — (Andreoni) 597. — (Kekulé) 647. — Verbrennungswärme (v. Rechenberg) 515. — Zersetzung bei der Destillation (Anschütz) 648.
Coaks, Bestimmung des Schwefels (Tschirikow) 537.
Coaksöfen, Gasabführungsvorrichtg. (Ströhner u. Scholz) 432.
Cobalt, Trennung von Nickel (Dirvell) 40. — Trennung von Ze und Fe (Zimmermann) 40. — Fällung d. Zink (Demarçay) 83. — Erkennung neben Eisen u. Nickel (Herm. W. Vogel) 170. — walzbares (Cl. Winkler) 218. — Titrirung (Roessler) 250. — Unterscheidung von Nickel (Papasogli) 250. — elektrolytische Best. (Fresenius u. Bergmann) 550. — Oxyde dess. (Moissan) 756.
Cobaltidcyanverbindungen (Schuler) 226.
Cobaltoxydulsalze, Verh. gegen wässeriges Dimethylanilin (Vincent) 279.
Cobaltplatojodonitrit (Nilson) 261.
Cocain, physiologische Wirkung (Anrep) 86.
Cocosnuss, Eiweisskörper (Ritthausen) 230.

Codeïn, Reactionen (Tattersall 315. — Nachweis mittels Chlorzink (Jorisson) 376.
Cognac, giftige Wirkungen (Dujardin) 173.
Collidin, Eigensch. (Richard) 84. — Darst., Eigensch. (Oechsner und Koninck) 679.
Collodium, unjodirtes und jodirtes, Herst. (Schippang und Webenkel) 560.
Colophen (Etard und Moissan) 594.
Colophonium, Destillationsproducte (Renard) 708.
Colorimeter, neues, (H. C. Wolff) 441.
Combinationen, galvanische, Energie ders. (J. Thomsen) 196.
Coniin, Constit. (Michael u. Gundelach) 745.
Conquinamin, Zusammensetz. (Oudemans) 758.
Conservirung von Pflanzenpräparaten (Nessler) 54. — durch xanthogens. Alkalien (Lewin) 152.
Conservirungsflüssigkeit, Wickersheimersche (Struve u. Osc. Jacobsen) 454.
Constante, chemische (Janovsky) 57.
Constitution, chemische, Beziehung zu den physikal. Eigensch. organ. Körper (Brühl) 17. 481. 580. 657.
Constitutionswasser, spec. Volum (Thorpe u. Watts) 82.
Copalit, Zusammensetz. (Zincken) 320. — gelber, Zusammensetz. (Zincken) 559. — grauer, Zusammensetz. (Zincken) 559.
Corallin, krystallisirbare Bestandtheile dess. (Zulkowsky) 428. 457. 474.
Cortex, Aspidospermatis (Hager) 237.
Cotarnin, Derivate (v. Gerichten) 707.
Cotoin (Jobst u. Hesse) 34.
Coton (Jobst u. Hesse) 36.
Cotorinden, Bestandth. (Jobst u. Hesse) 34.
Coulteriaholz, Unterscheidung (v. Höhnel) 106.
Crotonsäure, Aetherification (Menschutkin) 599.
Crotonsäuren, gechlorte (Kahlbaum) 116.
Crystalline 335.
Cubebin, Nachweis mittels Chlorzink (Jorissen) 376.
Cuminaldehyd, Synthese (Etard) 228.
Cuminsäure, Krystallform (Panebianco) 344. — Aetherification (Menschutkin) 599.
Cumol, Synthese (Liebmann) 147. — Vork. im Petroleum (Engler) 267.
Cumolsulphamid, Darst. (Spica) 147.
Cumolsulfosäure, directe Oxydation (R. Meyer u. Bauer) 52. — Umw. in Cumophenol (Spica) 147.
Cumophenol, neues (Spica) 147. 818. (Fileti) 818.
Curaçao-Guano, Jodgehalt (Steffens) 54.
Curare, Stammpflanzen dess. (Planchon) 152.
Cuscamidin (O. Hesse) 236.
Cuscamin (O. Hesse) 236.
Cuscochina (O. Hesse) 236.
Cusconidin (O. Hesse) 236.
Cusconin, Darst., Eigensch., Salze (Jungfleisch) 450.
Cyan, Bildungswärme (Berthelot) 129. 322. — (Thomsen) 161. — Auflösung in Wasser (Hammerl) 196. — Verbrennung in frei[em] Sauerstoff (Berthelot) 322. — Verbr. i[n] Stickoxyd (Berthelot) 322. — Verbrennungswärme (Berthelot) 498. — Wirkung a[uf] auf den thierischen Organismus (Bung[e]) 453. — Spectrum (Ciamician) 579.
Cyanamid, Darst., Constit., Derivate (Drechsel u. Kräger) 177. — Umwandlungsproducte (Prätorius-Seidler) 245. — Einw. von Säurehydraten (Prätorius-Seidler) 24[…]
Cyanbensin (Frankland u. Tompkins) 5[…]
Cyanconiin (E. v. Meyer) 676.
Cyanide, Bildungswärme (Berthelot) 581.
Cyankalium, Einw. von Kaliumpermanganat (Baudrimont) 100. — Nachweisung i[n] Vergiftungsfällen (R. Boettger) 655.
Cyankalium: Kaliumplatinsulfocyanat (Wyrouboff) 449.
Cyanplatin: Kaliumplatinsulfocyanat (Wyrouboff) 449. — Platinsulfocyanat (Wyrouboff) 449.
Cyanpropionsäure (Wanklyn u. Cooper) […]
Cyanwasserstoff, thermochemische Untersuchung (Jul. Thomsen) 610. — Verbrennungswärme (Berthelot) 658.
Cyanwasserstoffsäure, Bildungswärme (Berthelot) 581.
Cymol aus Cuminalkohol (Paternò u. Spica) 148. — Derivate (J. de Montgolfier) 21[…] — Einw. von Jod (Preis u. Raymann) 2[…] — Einw. von übermangans. Kali (Rich. Meyer u. Bauer) 680. — neues, aus leichtem Harzöl (Kelbe) 515. 817. — aus Terebent[hen] (Pruére) 548. — aus Harzöl (Armstrong u. Tilden) 681. — Einw. von NO_2 (Leeds) 810.
Cymolcarbonsäure, Darstell. (Paternò und Spica) 130.
Cymole, Kenntniss ders. (Claus) 421.
Cymolsulfonsäuren (Spica) 817.
Cynapin, Darst. (Bernhardt) 207.

Dachkupfer. Werthschätzung (Alex. Müller) 428.
Dachsteinglasur (Seger) 95.
Dämpfe, Zersetzungstemperatur (H. St. Cl. Deville) 4. — (A. Würtz) 65. — gesättigte durch Curven (Mondesir) 193. — Filtration (Möller) 432. — Kühlen und Erwärmen (Braun) 464.
Dampfdichte, Bestimmung in Platingefässen (V. Meyer u. H. Züblin) 4. — Best. der Bleibad für Meyer's Apparat (W. Smi[th]) 401. — Best. auf akustisch. Wege (H. Goldschmidt u. Gintl) 444. — Best. nach der Methode von Victor Meyer (Fr. Meyer und Crafts) 446. — Best. im Barometervacuum (Bell u. Teed) 481. 657. — Be[st.] nach V. Meyer (Pettersson u. Ekstrand) 481. — Bestimmung (Pettersson u. Ekstrand) 772. — (Piccard) 775. — nach V. Meyer (L. Meyer) 769. — Bleibad für Meyer's Apparat zur Best. ders. (W. Smi[th]) 580. — Verhältniss vom Moleculargewi[cht] (Naumann) 274.

Dampfdichtebestimmungen im Dampfe von Fünffachchlorphosphor (Knecht) 274.
Dampfspannungen homolog. Reihen (Winkelmann) 723.
Danburit, krystallisirter, von Russel (Brush u. Dana) 697.
Darmfäulnissproducte, Vorkommen bei Neugeborenen (Senator) 86.
Datura, Alkaloide (Ladenburg) 449.
Daturin, identisch m. Atropin (Ernst Schmidt) 295. — identisch mit Hyoscyamin und Duboisin (Ladenburg u. G. Meyer) 295. — identisch mit Hyoscyamin (Ladenburg) 449. — chemische Natur (Ladenburg) 449.
Decipin aus dem Samarskit (Marignac) 356.
Decipium, Existenz (Delafontaine) 164.
Dehydroschleimsäure, Formel (Atterberg) 393.
Delphinin, Reactionen (Tattersall) 315. — Nachweis mittels Chlorzink (Jorissen) 376.
Deplacirungsapparat, continuirlich wirkender (Guérin) 189.
Dermoidcyste (Sotnitschewsky) 696.
Desinfection durch xanthogens. Alkalien (Lewin) 152. — faulender Wässer durch Pilze (Al. Müller) 592.
Desinfectionsmittel (Tuson) 240. 336.
Desinficiren durch Hitze und Carbolsäure (C. v. Than u. C. Cross) 179.
Destillation, fractionirte (Brown) 274. — verschiedene Methoden (Brown) 82.
Dextrin, Reductionsvermögen (Boettger) 719.
Dextrosehydrat, Verbrennungswärme (von Rechenberg) 515.
Dextroseanhydrid, Verbrennungswärme (v. Rechenberg) 515.
Diacetäther (Städel u. Sauer) 423.
Diacetylcatechin (Liebermann u. Tauchert) 370.
Diacetyldioxybenzophenon (Baeyer u. Burckhardt) 346.
Diacetylphenolphtaleïn (Baeyer) 345.
Diacetylphenolphtalideïn (Baeyer) 345.
Diacetylphenolphtalin (Baeyer) 345.
Diacetsuccinsäureester, Schwefelsäurespaltung ders. (Harrow) 325.
Diacetyltetrabromphtaleïn (Baeyer) 345.
Diacetyltetrabromphenolphtalideïn (Baeyer) 345.
Diacetyltetrabromphenolphtalidin (Baeyer) 345.
Diacetyltetrabromphenolphtalin (Baeyer) 345.
Diäthylacetessigester, Einw. von Zink und Jodallyl (Otto Hofmann) 135. — (Otto Hofmann) 138.
Diäthyläthylenmilchsäure, Darst., Eigensch., Salze (Schirokoff) 116.
Diäthylamin, Einw. von Aethylchlorid (Duvillier u. Buisine) 612.
Diäthylbetaoxybuttersäure, Darst., Zersetz. (Schnapp) 116.
Diäthylessigsäure (Geuther u. Frölich) 467. — (Conrad u. Bischoff) 739.
Diäthylidenlactamidsäure (Erlenmeyer und Passavant) 167. — (Heintz) 483.
Diäthylmalonsäure (Conrad u. Bischoff) 739.
Diäthylmethyltriäthenylpropylketon (Geuther u. Frölich) 467.
Diallyl, Structur (Sorokin) 114. 135.
Diallylacetessigester, Darst. und Derivate (Wolf) 117.
Diallylaceton (Wolf) 118.
Diallylcarbinol, Methyl- u. Aethyläther dess. (Rjabinin) 114.
Diallylessigsäure, Darst., Oxydation (Wolf) 118. — aus Malonsäureäthylester, identisch mit den von Wolff und von Reboul beschriebenen (Conrad und Bischoff) 325. 739.
Diallylmalonsäure, aus Mallonsäureäthylester (Conrad u. Bischoff) 325. 739.
Diallylmalonsäureäthylester, aus Malonsäureäthylester (Conrad u. Bischoff) 325.
Diallylmethylcarbinol, Umw. in β-Methyloxyglutarsäure (Sorokin) 117.
Diamanten, künstliche (Hannay) 754.
Diamantkrystalle aus Südafrika (Baker) 697.
Diamidoazonaphtalin (Stebbins) 343.
Diamidoazonaphtalinhydrochloral (Stebbins) 308.
o-Diamidobenzol, Einw. von Eisenchlorid (Rudolph) 52.
Diamidobenzole, isomere, Producte der Sulfurirung (Post u. Hartung) 147.
Diamidodiparatolylharnstoff (A. G. Perkin) 533.
Diamidodiphenylphtalid (Baeyer) 345.
Diamidomethylenbrenzcatechin, Darstell., Eigensch. (O. Hesse) 148.
m-Diamidosulfibenzol (Post u. Hartung) 147.
o-Diamidosulfibenzol (Post u. Hartung) 147.
Diamidotriphenylmethan (O. Fischer) 293. — (Böttinger) 423.
Diamine, Bildungsweisen (Bernthsen und Szymanski) 422.
Diamylenvaleriansäure (Geuther u. Frölich) 467.
Dianisylharnstoff (Mühlhäuser) 422.
Dianisylsulfoharnstoff (Mühlhäuser) 422.
Diapositive (Eder) 811.
Diastase, Einw. auf Stärkekleister (Herzfeld) 23. — Wirkung unter verschiedenen Einflüssen (Kjeldahl) 73. — ders. mit Diastase verglichen (Defresne) 75. — Einw. auf Stärkemehl (Kjeldahl) 252.
Diazobenzol, Einw. von Blutlaugensalz (Griess) 23.
Diazobenzolsulfosäure, Einw. auf nitrirte Fettkörper (Kappeler) 147.
Diazonitrohydrozimmtsäure (Gabriel und Zimmermann) 692.
Dibenzhydrylamin (C. Friedel u. Balsohn) 547.
Dibenzylamarin (Claus und Elbs) 757.
Dibenzylsulfon (Rob. Otto u. Lüders) 519.
Dibenzylentetrabromparadimethylphenylamin (Mazzara) 819.
Dibromacetylendicarbonsäure, Salze (Bardowski) 52.
Dibromäskulin (Liebermann und Knietsch) 706.
Dibromäthylen, Constitution (Demole) 51. — Einw. auf Benzol (Demole) 51. —

Constitution und Verh. gegen Benzol Demole) 6.
Dibromanthrachinon, Darst. und Derivate (Perkin) 706.
Dibromanthranilsäure (Greiff) 228.
Dibrombenzol, Darst. Greene) 147.
Dibrombernsteinsäure aus Mucobromsäure (Hill) 325. — Reduction (Osipoff) 647.
Dibrombernsteinsäurediäthyläth. (Anschütz) 117.
Dibrombernsteinsäuredimethyläther (Anschütz) 117.
Dibromdiacetäskuletin (Liebermann und Knietsch) 706.
Dibromdichloraceton (Claus und Lindhorst) 488.
Dibromdiphenylmethan (Friedel u. Balsohn) 313.
Dibromfumarsäure aus Mucobromsäure (Hill) 325.
p Dibromhydrazobenzol (Cahn u. Heumann) 501.
Dibromhydrazosulfobenzolsäure (Jordan) 518.
Dibrommalleïnsäure aus Mucobromsäure (Hill) 325.
Dibromnitrotoluol, Bildung (Greiff) 228.
Dibromoxyanthrachinon (Baeyer) 346.
Dibromoxymethyltoluylsäure (Paternò und Canzoneri) 818.
Dibrompentacetäsculin (Liebermann und Knietsch) 706.
Dibromphenol (Baeyer) 346.
Dibromphenylallophansäureäther (Dennstedt) 206.
Dibromphenylbiuret (Dennstedt) 206.
Dibromphenyloxäthylenharnstoff (Dennstedt) 206.
Dibromschwefelhydantoïn (Kramps) 342.
Dibromtoluole, die sechs möglichen (Nevile u. Winther) 343.
Dibutyllactinsäure (Balbiano u. Testa) 792.
Dicalciumphosphat, Darst. (Millot) 276.
Dicarbinole (Kolbe) 724.
Dicarbonate, Fabrication (Stearns) 560.
Dicarbonyldinaphtylen (Hönig) 425.
Dicarbopyridinsäure, Eigensch. (Hoogewerff u. van Dorp) 169.
Dichloracetäthylamid (Wallach u. Kamenzki) 327.
β-Dichloraceton, symmetrisches (v. Hoermann) 649.
Dichloracetylcatechin (Liebermann u. Tauchert) 370.
Dichloräthylamin, freiwillige Zersetzung (Tscherniak) 23.
Dichlorakrylsäure (O. Wallach u. O. Bischof) 483.
Dichloranthracentetrachlorid (Liebermann u. Lindemann) 705.
p-Dichlorazobenzolmonosulfonsäure (Calm u. Heumann) 501.
o-Dichlorazophenol (Hirsch) 818.
Dichlorhydrin, Einw. von Brom (Claus u. Lindhorst) 488.
Dichlormilchsäure, Bildung, Eigensch. (Grimaux u. Adam) 567.
Dichlornaphtalin-α-Sulfonsäure, Darst. Salz (Widmann) 53.
Dichlorphenylanthranol (Baeyer) 345.
Dichlorphenyloxanthranol (Baeyer) 345.
α-Dichlortetrabromäther (J. Denzel) 6.
Dichlortriphenylcarbinolcarbons. (Baeyer) 345.
Dichlortriphenylmethanorthocarbonsäure (Baeyer) 345.
Dichromatinsäure (Hoppe-Seiler) 409.
Dichromsaure Salze (Preis u. Rayman) 261.
Dickmaischung, Grenzen ders. (Märcker) 7.
Dicotoin (Jobst u. Messe) 34.
Dicyanstilben (Reimer) 311.
Dicyandiorthotolylguanidin (Fr. Berger) 4..
Di-Diphenylsulfoharnstoff (Zimmermann) 819.
Didymoxyd aus dem Samarskit (Marignac) 356.
Didymverbb., Elektrolyse (E. F. Smith) 2..
Diffuseure der Zuckerfabriken, Bildung brennbarer Gase (Knauer) 87. (Millot u. Marquenne) 88.
Diffusion von Gasen durch Flüssigkeiten und poröse Wände (H. St.-Cl. Deville) 189. — (Joulin) 289. — von Salzen in wässeriger Lösung (Long) 401.
Diffusionsapparate für Rüben (Lustig. Nowotny) 76.
Diffusionswasser, Temperatur (Mategczek) 105.
Digallussäure (H. Schiff) 358.
Digitalin, Nachweis mittels Chlorzink (J.. rissen) 376.
Diheptylessigsäure (Jourdan) 115.
Diimidonaphtol, Einw. von Ammoniak (Ludwig u. Mauthner) 628. — von Wasser (Ludwig u. Mauthner) 628.
Diimidophenolphtaleïn (Baeyer u. Burckhardt) 346.
Diisopropylketon, Darst. (Barbaglia und Gucci) 646. — Einw. des Chlors (Barbaglia u. Gucci) 649.
Dijodpropylalkohol, Darst. (Hübner und Lellmann) 291.
Dikresyl aus Benzaldehyd (Riban) 130.
Dilithiumoxalat (Stolba) 259.
Dimethyl, Bildungswärme (Berthelot) 8.. 804. — Beziehung zu den Methyl- und Aethylverbindungen (Berthelot) 804.
Dimethyläthylcarbinol, Verbrennungswärme (Louguinine) 497.
Dimethylakrylsäure, Synthese (Duvillier) 324.
Dimethylamarin (Claus u. Elbs) 757.
Dimethylamidoameisensäureäther, Darst. (Schreiner) 178.
Dimethylamin, Darst. (Duvillier u. Buisine) 489. — wässeriges, Reactionen auf Metallsalzlösung (Vincent) 278. — Verh. zu Benzoësäureanhydrid (O. Fischer) 35..
Dimethylen, Verbrennungswärme (Berthelot) 498. — Bildungswärme (Berthelot) 804.
Dimethylevernsäure (Stenhouse u. Groves) 279.

Dimethylharnsäure, Oxyditationsproducte (Marbery u. Hill) 342.
Dimethylhydrochinon, Derivate (Kariof) 689.
Dimethylnaphtylamin, Darst., Eigensch., Oxydation (Monnet, Reverdin u. Nölting) 101.
Dimethyloxäthylenamin, Darst. (Morley) 177.
Dimethylphenylglykokoll, Darst., Eigensch., Salze (J. Zimmermann) 6.
Dimethylsuccinyl, Constit. (Demarçay) 566.
Dimethyltoluidine, isomere, Verh. zu Benzaldehyd (O. Fischer) 358.
Dinaphtylenoxyd (Knecht u. Unzeitig) 705.
Dinaphtylmethan (M. Richter) 705.
Dinitroacetanisid (Mühlhäuser) 422.
Dinitroäthyloxanthranol (Liebermann) 706.
Dinitroäthylsäure (Frankland u. Graham) 466.
Dinitrobenzoësäure, chem. Natur (Beilstein u. Kurbatow) 263.
m-p-Dinitrobenzoësäure, Darst. durch Nitriren von p-Nitrobenzoësäure (Claus u. Halberstadt) 358.
Dinitrobenzol, salpeters., Bildungswärme (Berthelot) 323.
Dinitrodesoxybenzoïne (Golubeff) 629.
Dinitrodibromdiimidophenolphtaleïn (Baeyer u. Burckhardt) 346.
Dinitrodiparatolylguanidin (A. G. Perkin) 533.
Dinitrodiparatolylharnstoff (A. G. Perkin) 533.
Dinitrodiphenylphtalid (Baeyer) 345.
Dinitrohydrozimmtsäure, Constit. u. Derivate (Gabriel u. Zimmermann) 692.
Dinitronaphtalin, Structur (Beilstein und Kurbatow) 294.
α-Dinitronaphtalin (Beilstein u. Kurbatow) 424.
β-Dinitronaphtalin (Beilstein u. Kurbatow) 424.
Dinitroorthochlorbenzparatoluid (Schreiber) 311.
Dinitroparatoluidin (Beilstein) 207.
α-Dinitrophenyläther (Willgerodt) 421.
Dioctylacetessigester (Guthzeit) 648.
Dioctylaceton (Guthzeit) 648.
Dioctylessigsäure aus Malonsäureäthylester, identisch mit Isostearinsäure (Conrad und Bischoff) 325. 739. (Guthzeit) 648.
Dioctylmalonsäure aus Malonsäureäthylester (Conrad u. Bischoff) 325. 739.
Dioctylmalonsäureäthylester aus Malonsäureäthylester (Conrad u. Bischoff) 325.
Diorcinmethylphtaleïn (Schwarz) 170.
Dioxäthylenamine; methylirte (Morley) 177. 342.
Dioxäthylmethylen. Darst. (Greene) 71.
Dioxybenzhydrol (Baeyer u. Burckhardt) 346.
Dioxybenzophenon (Baeyer u. Burckhardt) 346; (Städel u. Sauer) 423.
β-Dioxybenzophenon (Städel u. Sauer) 423.
Dioxydiphenylphtalid (Baeyer) 345.
Dioxyfumarsäure, Darst., Salze (Tanatar) 117. — Reindarst. (Tanatar) 166.
Dioxyfumarsäureäthyläther (Tanatar) 117.
Dioxyisocitronensäure (Pabst) 793.
Dioxynaphtalindisulfosäure (Griess) 820.
Dioxyorcyldiessigsäure (Saarbach) 246.
Dioxyphenylanthranol (Baeyer) 345.
Dioxyphenyloxanthranol (Baeyer) 345.
Dioxytriphenylmethan, Constit. (Doebner) 344.
Dioxytryphenylmethanorthocarbonsäure (Baeyer) 345.
Diphenanthrenoxytriimid (Sommaruga) 149.
Diphensäureanhydrid, Bildung und Darst., Zerfallen beim Erhitzen, Phtaleïne dess. (Graebe u. Mensching) 548.
Diphenyläthylamin (Spica) 206.
Diphenyläthylen aus Dibromäthylen und Benzol (Demole) 51.
Diphenyläthylharnstoff (Spica) 206.
Diphenyläthylin aus Dibromäthylen und Benzol (E. Demole) 6.
Diphenylbenzole (H. Schmidt u. G. Schultz) 570.
Diphenylbiuret (Leuckart) 202.
Diphenyldiimidonaphtol (Goës) 149.
Diphenyldisulfacetsäure (Gabriel u. Deutsch) 293.
Diphanyldisulfamid (Gabriel u. Deutsch) 293.
Diphenyldisulfhydrat (Gabriel u. Deutsch) 293.
Diphenyldisulfid (Gabriel u. Deutsch) 293.
Diphenyldisulfonchlorid (Gabriel u. Deutsch) 293.
Diphenyldisulfonsäure, Derivate ders. (Gabrie u. Deutsch) 293.
Diphenyldisulphosäure, Nitroderivate (Gabriel u. Dambergis) 629.
Diphenylenketon, Constitution (Fittig und Liepmann) 133.
Diphenylenketoncarbonsäure, Constitution (Fittig u. Liepmann) 133.
Diphenylenphenylmethan, Bereitung (Hemilian) 629.
Diphenylessigsäure, Synthese (C. Friedel u. Balsohn) 547.
Diphenylfumaranhydrid (Reimer) 312.
Diphenylfumarimid (Reimer) 312.
Diphenylfumarsäure (Reimer) 311.
Diphenylmercaptan (Gabriel u. Deutsch) 293.
Diphenylmethan, Constitution (Fittig und Liepmann) 133. — Einw. von Brom (Friedel u. Balsohn) 313.
Diphenylmonosulfacetsäure (Gabriel und Deutsch) 293.
Diphenylmonosulfinsäure (Gabriel u. Deutsch) 293.
Diphenylmonosulfhydrat (Gabriel u. Deutsch) 293.
Diphenylmonosulfonchlorid (Gabriel und Deutsch) 293.
Diphenylmonosulfonsäure, Derivate (Gabriel u. Deutsch) 293.
Diphenylmonosulfonsäureäthyläther (Gabriel n. Deutsch) 293.
Diphenylmonosulphosäure, Nitroderivate (Gabriel u. Dambergis) 629.
Diphenylnaphtylmethan, Darst. u. Eigensch. (Hemilian) 629.

Diphenylparoxylylmethan, Darst. u. Eigensch. (Hemilian) 629.
Diphenylphtalid, Abkömmlinge (Baeyer) 345. — Ueberführung in das Phtaleïn des Phenols (Baeyer) 345.
Diphenylsäure, schwefelhaltige Derivate (Gabriel u. Deutsch) 203.
Diphenylsulfhydantoin, Einw. von Salzsäure (Liebermann u. Voeltzkow) 212.
Diphenylsulfid (Gabriel u. Deutsch) 293.
Diphenylsulfocyanid (Gabriel und Deutsch) 293.
Diphenylsulfon (Gabriel u. Deutsch) 293.
Diphenylurethan (Zimmermann) 819.
Dipropyläthylenmilchsäure, Darst., Eigensch., Salze (Schirokoff) 116.
Dipropylcarbinol, Darst. (Scerbakoff) 646.
Dipropylresorcin, Darst. u. Derivate (Kariof) 690.
Diresorcinphtaleïn (Link) 690.
Diresorcinphtalin (Link) 690.
Disalicylamid, Einw. von Salzsäure (Schulerud) 650.
Disthen, künstliche Darst. (Meunier) 327.
Ditaïn (Harnack) 708. — Beziehungen zu dem Echitamin (Hesse) 820.
Ditarinde. Alkaloide ders. (O. Hesse) 533.
Dithiobasisches Quecksilbersulfat (Spring) 20.
Dithionate, Bildungs- und Lösungswärme (J. Thomsen) 196.
m-Ditolylamin (Cosack) 532.
o-Ditolylguanidin (A. G. Perkin) 533.
p-Ditolylguanidin, Einw. von Salpetersäure (A. G. Perkin) 533.
m-Ditolylharnstoff (Cosack) 532.
p-Ditolylhydrazin, Darst. (Lehne) 690.
p-Ditolylnitrosamin, Darst. (Lehne) 690.
Dolomit von Kuchelbad (Stolba) 632.
Doppelsalze, Bildungs- und Lösungswärme (J. Thomsen) 196.
Dopplerit, Zusammensetz. (Zincken) 319.
Drachenblut, Verh. über Zinkstaub (Bötsch) 631.
Druck, kritischer (Carnelley) 641.
Druckregulator für Leuchtgas (Schober) 437.
Druckverfahren, photographisches nach Woodburg 573.
Duboisia, Alkaloide (Ladenburg) 449. — identisch mit Hyoscyamin (Ladenburg) 450.
Duboisin identisch mit Hyoscyamin (Ladenburg) 207. - identisch mit Daturin und Hyoscyamin (Ladenburg u. G. Meyer) 295.
Duboisinum, pharmakogn. Notizen (Gehe & Co.) 559.
Düngemittel, stickstoffhaltige, Zersetzbarkeit (Morgen) 744.
Düngepulver aus menschlichen Excrementen (Radig) 432.
Dünger, künstliche, Werth einiger (Belohoubek) 75. — aus Eisenschlacke (Pochin) 96.
Düngung mit Kalisalzen (A. Meyer) 822.
Dulcit, Verbrennungswärme (v. Rechenberg) 515.
Durchsichtige Körper, optische Verschiedenheit (Dvorák) 97.
Duxit, Zusammensetz. (Zincken) 320.
Dynamo-electrischer Strom, Anwendung zur Schmelzung schwerflüssiger Stoffe in beträchtlichen Mengen (Siemens) 776.

Echitamin, Beziehungen zu dem Ditaïn (Hesse) 820.
Edelmetallproduction der Vereinigten Staaten Nordamerikas 288.
Eichengerbsäure (Etti) 264.
Eichenroth, Eigensch. u. Derivate (Böttinger) 502.
Eindampfen von Flüssigkeiten (Süss) 774.
Einpökeln des Fleisches (Voit) 95.
Eisenanalysen (Rüdiger) 697.
Eisen, Entphosphorn (Thomas, Snelus, Pourcel) 14, 15. — Trennung von Uran (Zimmermann) 40. — Trennung von Ni u. Co (Zimmermann) 40. — Trennung von Phosphorsäure (Derome) 41. — Ofen zum Reinigen dess. (Helmholtz) 47. — Bestimmung (Jewett) 104. — Best. des Kohlenstoffgehaltes (Justum) 329. — Best. des Siliciums (Brown) 374. — Best. des Phosphors (Eggertz, Haswell) 710. — Best. des Phosphors u. Siliciums (Haswell) 760. — Schweissbarkeit (Medding) 174. — Darst. im Terrassenofen (Smyth) 336. — Passivität (Varenne) 356. — Conservirung (Clerk u. Fawsitt) 400. — Schutz gegen Rost (Barff) 560. — Gesammtproduction (Morrel) 574. — Aufnahme u. Ausscheidung (Hamburger) 601. — Passivität (Varenne) 625. — Oxyde dess. (Moissan) 755.
Eisenalbuminat (Diehl) 746.
Eisenblech, Marmorirung 219.
Eisencarbonat (Muck) 473.
Eisenerze, Reduction in der Bessemerbirne (Daelen) 336.
Eisenhydroxyd aus Gusseisen durch Einw. von Aetznatron (Groth) 356.
Eisenoxalate, zur Kenntnis ders., Eigensch. Zusammensetz. (Eder und Valenta) 625. 628. 811.
Eisenoxalatentwickler (Vogel, Eder) 120. — allmähliche Trübung dess. (Eder) 526; (Könke) 588.
Eisenoxyd, gleichzeitige Gewinnung mit Kupferchlorid (Macay) 528. — colloidales (Magnier de la Source) 546. — oxals. (Eder u. Valenta) 625.
Eisenoxydammon, oxals. (Eder u. Valenta) 625.
Eisenoxydkali, oxals. (Eder u. Valenta) 625.
Eisenoxydnatron, oxals. (Eder u. Valenta) 625.
Eisenoxydsalze, Verh. gegen wässeriges Dimethylanilin (Vincent) 279. — Zersetzung im Lichte (Eder) 612.
Eisenoxydul, Best. neben Eisenoxyd (J. M. Eder u. L. Meyer) 171.
Eisenoxydulkali, oxals.. u. seine Verwendung als Entwickler (Eder) 252.
Eiweiss, Fäulnissproducte (E. Salkowski u. H. Salkowski) 215. — angebliche Um-

wandlung in Fett beim Reifen des Käses (Sieber) 264. (Kellner) 361.
Eiweissbedarf eines mittleren Arbeiters (Bowie) 452.
Eiweisskörper, Spaltungsproducte (Bleunard) 297. — versch. Oelsamen (Ritthausen) 230. — Fällung durch Xanthogenate (Zöller) 631. (Danilevski) 760. — s. Proteïnstoffe. — Eiweisskörper, Fermente (Duclaux) 820.
Eiweisslösungen, Filtration durch thierische Membranen (Gottwall) 822.
Eiweissstoffe, Bestimmung in Füttermitteln (Schulze) 45. 378. — Eiweissstoffe des Nierengewebes, Zusammensetzung (Gottwall) 823.
Eiweissverdauung bei Glyceringenuss (Lewin, Tschirwinsky) 371.
Eiweisszersetzung, Einfl. des Borax auf dies. (Gruber) 746.
Elektricitätserregende Kraft, Quelle ders. (Seculic) 146.
Elektrisches Licht (Wortly) 96.
Elektrolyse, Anwend. zur Analyse (Luckow) 55. (Schucht) 374.
Elektrolytische Resultate (E. F. Schmidt) 291.
Elektromotorische Kraft, Abhängigkeit von der durch den chemischen Process entwickelten Wärme (J. Thomsen) 196.
Element, Daniell'sches, elektromotorische Kraft dess. (v. Hepperger) 578. — galvanisches, verbessertes (W. Sp. Wilson) 440. — constantes (d'Arsonval) 641. — Theorie dess. (Exner) 578. — aus Aluminium (Wöhler) 642.
Elementaranalyse stickstoffhaltiger organischer Körper (Perkin) 249.
Elemente, galvanische, Theorie der inconstanten (Exner) 97. — Neuerungen (Moser) 272. (Thomsen) 787.
Elemente, neue im Gadolinit u. Samarskit aufgefundene (Delafontaine) 164. — starre, spec. Wärme u. die Ausdehnung (Wiebe) 497. — Relation zwischen der chemischen Masse u. der Bildungswärme ihrer Verbb. (Berthelot) 561.
Elixire, Nachweis von Aloë (Bornträger) 316.
Ellagsäure (Barth u. Goldschmidt) 229. — Einw. von nascirendem Wasserstoff (Cobenzl) 629.
Emailglasur (Lindhorst) 95.
Emailmasse, Auftragen auf den Kern der Gasform (Stenzel) 624.
Emetin, Eigensch. (v. Podwyssotzki) 34.
Enosmit, Zusammensetz. (Zincken) 320.
Entlutterungsapparat (Engelke) 93.
Entphosphorn des Eisens (Thomas, Snelus, Pourcel) 14. 15. — des Roheisens (Ehrenwerth) 44. 46. (Massenez) 86. (Massenez, Ehrenwerth, Kupelwieser) 105. 748. (Krupp u. Narjes-Bender) 431. — des Eisens beim Hochofenbetriebe (Andre) 480.
Entwickelung durch Eisenoxalat (Vogel und Eder) 120. (Eder) 525. (Könke) 588.
Entwickler für Bromsilbertrockenplatten (Eder) 827.
Epichlorhydrin, Constitution (Hanriot) 83. — Einw. von Natrium (Hanriot) 83. — Einw. von Brom (Grimaux u. Adam) 278.
Erbin aus dem Samarskit (Marignac) 355. — Eigensch., Salze (Cleve) 662.
Erbium, Absorptionsspectrum (Soret) 662. (Thalén) 664.
Erbiumplatojodonitrit (Nilson) 261.
Erbsen, chinesische, Zusammensetz. (Pellet) 410.
Erde, von einem Gottesacker (Reichardt) 39. — Unters. auf Producte der Leuchtgasfabrication (Königs) 555. — Absorptionsspectrum (Soret) 663.
Erden, seltene, Molecularwärme u. Molecularvolumina (Nilson u. Pettersson) 612.
Erdnuss, Eiweisskörper (Ritthausen) 230.
Erdpech, Zusammensetz. (Zincken) 320.
Erdsulfide, thermochemische Untersuchung (Sabatier) 353.
Ericin 832.
Erythrin aus Roccella frutectosa (Hesse) 102.
Erythrit, Oxydation (Pribytek) 739.
Erythrodextrin aus Stärkekleister, Reductionsverm. (Herzfeld) 23. — Verbrennungswärme (v. Rechenberg) 515. — Nichtexistenz (Musculus u. Meyer) 809.
Erzgänge, Bildung (Stelzner) 139.
Essig, Prüfung auf freie Mineralsäuren (Hager) 42. — Prüfung 182. - Nachweisung von freier Schwefelsäure (Huber) 670.
Essigäther, giftige Wirkungen (Dujardin) 172.
Essigbildung mittels Bacterien (Wurm) 252.
Essigsäure, Oxydation durch Chromsäure (Danesi) 115. - aus rohen Fettsäuren (Cahours u. Demarçay) 115. — Prüfung 182. — Siedep. u. Dampfdichte (Pettersson u. Ekstrand) 469. — Zersetz. durch Zinkstaub (H. Jahn) 585.
Essigsäureäthylester (Urech) 646.
Essigsäureäthyläther, continuirliche Darst. (Papst) 325.
Essigsäureanhydrid, Einw. von Titanchlorid, Zinkchlorid u. Antimonchlorid (Bertrand) 277. — Zersetz. durch Zinkstaub (H. Jahn) 585. - Bromirung (Urech) 646.
Essigsäureglycerinäther, neutraler, Darst. (Herm. Schmidt) 166.
Essigsäureisobenbenzylglykol (Renard) 626.
Essigsäurekresyläther, Einw. von Natrium (Perkin u. Hodgkinson) 422.
Essigsäureäthyläther, continuirliche Darst. (Papst) 326.
Essigsäurephenoläther, Einw. von Natrium (Perkin u. Hodgkinson) 422. 628.
Essigsäurephenyläther, Umw. in β-Phenylpropionsäurebenzyläther (Hodgkinson) 402.
Esterbildung, Einfluss der Isomerie der Säuren (Menschutkin) 22. — s. auch Aetherification.
Eucalyptus, Asche (W. Smith) 299. — Asche des Holzes (W. Smith) 411. 503.
Eucalyptusöl, Eigensch. (Osborne) 92.
Eugenol, Einw. auf Chloressigsäure (Saarbach) 246.

Eupittonsäure, Formel, Derivate, Salze (A. W. Hofmann) 52. — Darst. aus Holztheer (Gottheil) 512.
Eurotin, Wirkung auf Stärke (Atkinson) 298.
Evernsäure (Stenhouse u. Groves) 279.
Evonyminum, pharmakogn. Notizen (Gehe u. Co.) 559.
Explosionsgase einiger Sprengmittel in geschlossenen Räumen (Sarrau u. Vielle) 391.
Explosionsofen (Babo) 771.
Explosionsstoffe, chemische Beständigkeit (Philipp Hess) 192.
Explosivstoff (Roberts) 416. (Felhoen) 496. (Nobel) 544.
Extract, Best. im Weine (Grete) 551.
Extraction u. Best. (Gantter) 442.
Extractionsapparat für Zucker und Rüben (Scheibler) 47. — zur quantitativen Best. von Fett, Alkaloiden u. dergl. (Gantter) 442. 442. (Medicus) 447.
Extractöl, Gewinnung aus Waschwässern und Seifenflüssigkeiten (Gawalovsky und Kusz) 224.

Fabrikabflüsse, Schädlichkeit ders. (Weigelt) 372.
Fabrikwässer, Reinigung (K. u. Th. Möller) 464.
Fäulniss durch Spaltpilze (J. W. Gunning) 9. — zur Geschichte derselben (Kingzett) 54. 299.
Fäulnissbacterien, Chemische Zusammensetz. (Nencki u. Schaffer) 24.
Fäulnissproducte, aromatische (Wernich) 409.
Farbehölzer, Unterscheidung (v. Höhnel) 106.
Farben mit Anilinschwarz (Theilig und Claus) 576.
Farbstoff der Wein- u. Heidelbeeren (Andrée) 251. — orangerother, von Thompson (Böttger) 783.
Farbstoffe (Meister, Lucius und Brünig) 48. — aus Nitrobenzol bez. Nitrotoluol (Herran u. Chaude) 352. — aus Chinonen (Meister, Lucius und Brünig) 352. — orangerothe, Darst. aus α- u. β-Naphtolsulfosäure und Diazobenzol (Levinstein) 384. — grüne (F. de Lalande) 464. — aus den Sulfonsäuren der Phenole etc. (Meldola) 528. — fremde, Entdeckung im Weine (Dupré) 551. — neue aus Phenanthrendisulfosäure (E. Fischer) 264. (Nietzki) 358. (v. Miller) 308. 358. — schwarze (d'Andiron u. Wegelin) 800.
Feldspath, künstliche Darst. (Hautefeuille) 314.
Feldspathe mit Baryt, Strontian u. Bleioxyd, künstliche Darst. (Fouqué u. Lévy) 280.
Fergusonit von Mitchell County (Shephard) 632.
Ferment der Salpeterbildung (Th. Schlösing und A. Müntz) 7. — der Abfallwässer (Miquel) 86.
Fermentwirkungen, Wärmetönung (v. Nägeli) 600.
Fernambukholz, Unterscheidung (v. Höhnel) 106.
Ferricyankalium, Darst. mit Hülfe von Bleisuperoxyd (Lunge) 747.
Ferricyanverbindungen, organische (Bernheimer) 227.
Ferricyanwasserstoff, Einw. auf Amine (Eisenberg) 53.
Ferridoxalat (Eder u. Valenta) 812.
Ferriplatojodonitrit (Nilson) 261.
Ferrocyanverbb., Synthese (Tscherniak) 4[illegible].
Ferrocyanwasserstoff, Einw. auf Amine (Eisenberg) 53.
Ferrooxalat (Edler u. Valenta) 828.
Ferroplatojodonitrit (Nilson) 261.
Ferrum Hydrogenio reductum, Prüfung (Vulpius) 104.
Feste Körper, Löslichkeit in Gasen ([illegible]) 721.
Fett, Bestimmung in Futtermitteln (Wagner) 45. — Bildung dess. bei den niederen Pilzen (Nägeli u. Loew) 231. — angebliche Bildung aus Eiweiss beim Reifen des Käses (Kellner) 361.
Fette, thierische, Einfl. der Fettmästung auf die Constit. ders. (Müntz) 453. — Vergiftung ders. (Von der Becke) 540. — andere, Bleichen (Ofenheim) 544.
Fettmästung, Einfl. auf die Constit. der Thiere (Müntz) 453.
Fettsäuren, halogensubstituirte, Einw. von Phenolen (Saarbach) 246. — Resorption im Thierkörper (Munk) 372. — Doppelsalze ders. (Fitz) 483. — freie, Best. in Oelen (Carpentin) 553. — Substitutionsproducte (Thomson).
Feuerlöschmittel (Bernheim) 96.
Fibrinogen, (Hammerstein) 694.
Fibrin-Pankreasverdauung, Producte ders. (Ossikovszky) 265.
Fichtenharz, Frisches, Zusammensetzung (Zincken) 320.
Filterplatten aus Infusorienerde und Gyps (Reye u. Söhne) 464.
Filtrirmaterial (White) 96.
Filtriren unter Druck 778.
Fischleim, Bereitung (Danilewsky) 94.
Fisetholz, Unterscheidung (v. Höhnel) 106.
Flammen- u. Bessemer-Ofen (F. Krupp) 21[illegible].
Flavopurpurin, Erkennung (Schunk und Römer) 172.
Flaschenbouillon (Uffelmann) 454.
Flavescin, ein neuer Indicator (Lux) 323.
Flavin (Städel u. Sauer) 423.
Fledermausexcremente, Analyse (Giunti) 234.
Fleisch, Best. des Fuchsins (H. Fleck) 551. — Conservirung (Libby) 240. (Riddel) 384. — Einpökeln (Voit) 95.
Fleischnahrung, Wirkung der unorganischen Säuren (Salkowski) 371.
Flüssiger Zustand, Bedingungen zur Erhaltung dess. (Carnelley) 641.
Flüssigkeiten, Constitution (Cantoni) [illegible]. — von bestimmtem Volumgewichte, Herst. ohne Anwendung von Gewichtstabellen (Mylius) 401. — Apparat zur Scheidung ders. (Kolbe u. E. v. Meyer) 446. — Eindampfen (Süss) 774.

Fluoranthen, Constitution (Fittig u. Liepmann) 133.
Fluorbor, Einw. von Wasser (Hammerl) 196.
Fluorcalcium, Spectrum (Liveing) 755.
Fluorensäure, Constitution (Fittig u. Liepmann) 133.
Fluorenylalkohol, Constitution (Fittig und Liepmann) 133.
Fluorsilicium, Einw. von Wasser (Hammerl) 196.
Flussstahlerzeugung unter Verwendung von Erzblooms (v. Ehrenwerth) 588.
Flussstahlflammenöfen (Osann) 366.
Flusswasser (Meymott Tidy) 536.
Flusswässer, Analyse (Tidy) 280.
Fötus, Fäulnissproducte (Demant) 695.
Formanilid (A. W. Hofmann) 531.
Formen, Verbrennungswärme (Berthelot) 498. — Bildungswärme (Berthelot) 804.
Formobromanilid (Dennstedt) 206.
Fossilien der böhmischen Kreideformation (Stoklasa) 473.
Fruchtsäfte, Erkennung des Alters durchs Spectroskop (Lepel) 56.
Fuchsin (Engau) 495. — Best. im Fleische (H. Fleck) 551.
Fucusol, Formel (Atterberg) 393.
Fumarsäure, Darst. (Osipoff) 647. — Einw. von Jod (Birnbaum u. Gaier) 567.
Fumarsäurediäthyläther (Anschütz) 117.
Fumarsäuredimethyläther (Anschütz) 117.
Furfuran, Vork. (Atterberg) 393.
Furfurol (Em. Fischer) 484. — Farbstoffbasen daraus (H. Schiff) 325. — Formel (Atterberg) 393.
Furil (Em. Fischer) 484.
Furiloctobromid (Em. Fischer) 484.
Furoïn, (Em. Fischer) 484.
Fustik, Unterscheidung (v. Höhnel) 106.
Futtermittel, Best. des Geldwerthes (König) 45. — aus Lupine (Glaser) 176. — Mischung (Thümmel) 47.
Futterrüben, s. Rüben.

Gährung durch Spaltpilze (J. W. Gunning) 9. — Einfl. der Lüftung (Hansen) 214. — Störung durch Bacterien (Marpmann) 360. — Einfl. der Sauerstoffzufuhr (Ad. Mayer) 491. — Wärmetönung (v. Nägeli) 600.
Gährungsamylalkohol, Verbrennungswärme (Louguinine) 497.
Gährungsverfahren, neues (Delbrück und Heinzelmann) 571.
Galläpfelgerbsäure, nähere Bestandtheile (Gautier) 101.
Galle, zur Chemie ders. (Hüfner) 603.
Gallenfarbstoff, Best. (Hirschfelder) 104. — Best. in der Galle (Vossius) 378.
Gallensäuren. Best. (Hirschfelder) 104.
Gallocarbonsäure (Senhofer u. Brunner) 531.
Galvanische Elemente (Thomsen) 787. — constante (d'Arsonval) 641. — aus Aluminium (Wöhler) 642. — verbessertes (W. Sp. Wilson) 440. — s. Elemente.
Gardenin (Stenhouse u. Groves) 230.
Gas, Carburation (Ireland) 384.
Gasanalyse (Amato u. Figuera) 170. — technische (Liebig) 179.
Gasbrenner (Godefroy) 187.
Gase, Verflüssigung durch Druck u. Kälte (Hofmann) 186. — Dichte bei hoher Temperatur (Crafts) 194. — Auflösung in Flüssigkeiten (Joulin) 189. — Condensation durch poröse Körper (Joulin) 289. — Filtration (Möller) 432. — Kühlen u. Erwärmen (Braun) 464. — Diffusionscoëfficienten, Abhängigkeit von der Temperatur (A. v. Obermayer) 465. — Lösung von festen Körpern (Lenier) 721.
Gasfeuerung für Retortenöfen (Goebel) 512.
Gasgemenge, Compression (Cailletet) 145.
Gebläselampe, neue (Schober) 443.
Gedanit, Zusammensetz (.Zincken) 320.
Gefässe, vegetabilische, Function ders. (Böhm) 120. 140.
Geisospermin (Hesse) 372.
Gelatineemulsion (Abney u. Schlicht) 120.
Gelatinenegative, Verstärkung (Vogel, Edwards) 118.
Gelatineverfahren (H. W. Vogel) 462.
Gelose (Morin) 342. — Zusammensetzung, Eigensch. (Porumbaru) 395.
Gelseminum, pharmakogn. Notizen (Gehe u. Co.) 559.
Generatoröfen der Münchener Gasanstalt 272.
Genussmittel, Verfälschung u. Untersuchung (Ferd. Fischer) 221.
Gerbsäure der Eichenrinde (Etti) 264. — der Ratanhiawurzel (Raabe) 818.
Gerste, Keimung (Day) 744.
Geschirr, Bunzlauer) Olschewsky) 95.
Gesetz, periodisches (Mendelejeff) 801.
Gespinstfasern, Scheidung wollener u. baumwollener (Paulin) 416.
Gesundheitspflege (Reichardt) 746.
Getreidemehl, Vermischung mit Kornradensamen (Petermann) 376.
Getreidesamen, Verarbeitg. (Kühnemann) 47.
Gewebe, thierische, saure Reaction nach dem Tode (Ekunina) 453.
Gewicht, spec., von Flüssigkeiten, Methode zur Best. dess. (Sommerkorn) 146.
Gifte, physiologischer Antagonismus (Rossbach u. Anrep) 86.
Glas, glänzende Niederschläge von Schwefelantimon und Schwefelblei (Mann) 94. — Enthärten (Deherrypon) 592. — Färbung durch Eisen- und Manganverbb. (Max Müller) 747.
Glasfabrication 76.
Glasöfen (Atwater, Melville u. Whitall) 480.
Glasschmelzen mit Glaubersalz (Moritz) 747.
Glasur für Dachsteine (Seger) 95. — für Email (Lindhorst) 95.
Gleichgewicht, chemisches (Muir) 481. 521.
Glimmer, Zusammensetz. (Rammelsberg) 138.
Globulinsubstanzen in Kartoffelknollen (Zöller) 571.
Gluconsäure, neue Isomere ders. (Hönig) 243.
Glühofen für Knochenkohle (T. Schreiber) 272.

Glycerin, Apparate zur Nitrirung (Kurtz) 352. — Best. im Bier (Griessmayer) 251. — (Liebermann) 378. — Best. im Weine (Raynaud) 378. — Best. der Verbrennungswärme (Louguinine) 780. — Einfl. auf die Eiweissverdauung (Lewin, Tschirwinsky) 371. — Gewinnung aus Seifenlaugen (Thomas, Fuller u. King) 416. 576. — Gehaltsbest. ders. (Lenz) 551. — giftige Wirkungen (Dujardin) 172. — Lösungsvermögen (Farley) 152. — Oxydation durch CuO (Letellier) 114. — Oxydation mittels Salpetersäure (Pribytek) 739. — Verbrennungswärme (Louguinine) 200. — Verh. im thierischen Organismus (Munk) 151. — Verh. gegen Stärke (Zulkowsky) 613. — der sechsten Kohlenstoffreihe (Markownikoff) 791.
Glyceringelatine zum Einschlusse botanischer Präparate (Ed. Kayser) 560.
Glycerinkitt (Morawski) 522.
Glycerinphosphorsäure im normalen menschlichen Harn (Sotnischevsky) 452.
Glycidsäure, Constit. (Melikoff) 393.
Glyconsäure, Bildungsweise und Wirkung von Salpetersäure (Hönig) 241.
Glycyrrhizin (Habermann) 253. 267. 282.
Glycyrrhizinbitter (Habermann) 282.
Glycyrrhizinsäure, Zersetz. (Habermann) 254. 270.
Glykocholsäure, Best. (Hirschfelder) 104.
Glykogen, Umw. durch diastasische Fermente (Musculus und v. Mering) 408. — Verh. im Muskelfleische (Boehm) 745.
Glykokoll, Verhalten im Organismus (E. Salkowski) 86. — Verh. im Thierkörper (E. Salkowski u. Nencki) 453. — Fütterungsversuch (E. Salkowski) 603.
Glykole, Einfluss der Isomerie auf die Bildung ihrer Essigsäureäther (Menschutkin) 792.
Glykolylmonophenylguanidin (Fr. Berger) 423.
Glykonsäure aus Traubenzucker (Boutroux) 600.
Glykosamin, Zusammensetz., Eigensch. (Ledderhose) 394. — Krystallform (Bücking) 395.
Glykose, inactive, oder neutraler Zucker (Gayon) 279.
Glykosen, Einw. von Alkal. (Peligot) 34.
Glykoside, Chlorzink als Reagens für gewisse Alkaloide (Jorissen) 376. — Nachweis mittels Chlorzink (Jorissen) 376.
Glyoxylsäure, Verhalten gegen Kalihydrat (Boettinger) 791.
Gold, Werthverhältniss zum Silber (Soetbeer) 15. — im Alterthum (Franz) 87. 118. — in Persien (Dietzsch) 118. — in Itabiriten (Gorceix) 396. — Vork. in Dioriten (Helinhacker) 217. — Trennung mittels Cadmium (v. Jüptner, Kraus) 375. — Strahlen dess. (v. Riemsdijk) 449. — Wiedergewinnung aus unbrauchbar gewordener Vergoldungsflüssigkeit (Böttger) 783. — Scheidung durch Quartation (Balling) 41. — Scheidung in Californien (Egleston) 328.
Goldbad mit Chlorkalk (Blanchard) 810.
Gold- und Silberproduction seit der Entdeckung Amerikas (Soetbeer) 15.
Goldsalze, Verh. gegen wässeriges Dimethylanilin (Vincent) 279.
Gottesacker, Erdprobe (Reichardt) 39.
Grahamit, Zusammensetz. (Zincken) 320.
Granatwurzelrinde, Alkaloide (Tanret) 296.
Graphitsorten, böhmische (Bebohoubek) 793.
Graphittiegel (Peto) 96.
Guajakharz, Verh. über Zinkstaub (Bötsch) 631.
Guajen aus Pyroguajicin (Wiesner) 631.
Guanidin, ein Oxydationsproduct des Eiweisses (Lossen) 870.
Guanidinartige Verbb. (Fr. Berger) 423.
Guanidinreactionen, neue (Capranica) 616.
Guano von Curaçao, Jodgehalt (Steffens) 54. — von Johaboe (Niederstadt) 54. — australischer (Chevron) 744.
Guanylguanidine (Bamberger) 692.
Guanylsulfoharnstoff (Bamberger) 692.
Gummiarten (Koudelka u. Drchkovsky) 170.
Gummibaum, blauer, Zusammensetz. der Asche (W. Smith) 411. — rother, Zusammensetz. der Asche (W. Smith) 411.
Gummilack aus Arizona und Californien (Stillmann) 369.
Gusseisen, Einw. von Aetznatron (Brunck u. Graebe) 356. — Emailliren (Grebel) 409. — Reinigung (Ch. de Montblanc u. Goulard) 544. — (Nobel) 544.
Gussstahl, englischer, Schweissen (Rust) 415.
Guyaquillit, Zusammensetz. (Zincken) 559.

Hämatoporphyrin (Hoppe-Seyler) 410.
Häminkrystalle, Form ders. (Högyes) 365.
Hämocinchonidin (Skraup) 296.
Hämocyanin, Eigensch. u. Verbreitung im Thierreiche (Krukenberg) 505.
Hämoglobin (Hüfner) 451. — Formel (Edlefsen) 694. — krystallinische (Hüfner) 694. — Wirkung des Lichtes auf die Entstehung dess. (Tizzoni u. Fileti) 745. — krystallinisches (Hüfner) 775.
Hämoglobinkrystalle, Darst. (Wedl) 745.
Haifischzähne aus der böhmischen Kreideformation (Stoklasa) 473.
Halogene, Verbb. ders. (Berthelot) 337. — reciproke Verdrängungen ders. (Berthelot) 338. — Best. in Chloraten, Bromaten u. Jodaten (Fleissner) 615.
Haloidäther, Bildungswärme (Berthelot) 801.
Haloide, gegenseitige Verdrängung bei Abwesenheit von Wasser (Potilitzin) 129.
Haloidsalze, Einwirkung von Wasserstoff beim Glühen (Potilitzin) 20. — Oxydation ders. (H. Schulze) 339. — Volumverhältnisse und Verwandtschaft ders. (Müller-Erzbach) 657.
Hamartit (Allen u. Comstock) 396.
Harn, Alkalescenz (Görges) 38. — Bleiausscheidung (Annuschatt) 38. — Best. des Albumins (Ilimow) 43. — Best. des Stickstoffes (E. Salkowsky) 616. — Best. der Schwefelsäure (E. Salkowsky) 616. —

Einfluss des Phosphors auf die Ausscheidung (Cazeneuve) 73. — Harnstoffgehalt bei Reizung der Leber (Stolnikow) 235. Ausscheidung von Ammoniak bei Kranken (Leube) 371. — Nachweis des Phosphors (Pesci u. Stroppo) 380. — Nachweis von Albumin (Bödecker) 426. — Nachweis von Pepton (Hofmeister) 619. — Beschaffenheit nach Benzoësäuregenuss (E. Salkowski) 451. — Beschaffenheit nach Chiningenuss (Bornträger) 696. — Beschaffenheit nach Morphingenuss 696. — flüchtiges Phenol dess. (Brieger) 451. — Glycerinphosphorsäure dess. (Satnisckewsky) 452. — Vork. und Entstehung von Methylamin und Methylharnstoff (Schiffer) 602. — Nachweis des Phosphors (F. Selmi) 824. — Bestimmung kleinster Mengen As, Pb, Cu (Reichard) 826.
Harnstoff, Best. durch alkalische Hypobromite (Fauconnier, Jay, Méhu) 377. — (Pflüger) 251. — Bildung dess. (Lossen) 370. — Mengen, welche im kindlichen Alter bei versch. Diät ausgeschieden werden (Schabowna) 370. — Verbb. mit Goldchlorid (Heintz) 421. — Abscheidung nach Phosphorvergiftung (Thibaut) 453. — Einw. von Resorcin (Birnbaum u. Gregor Lurie) 689. — Einw. von Sulphosäurechloriden (Elander) 680.
Harnstoffbildung, Theorie (E. Salkowski) 86. — (E. Salkowski und Nencki) 453.
Harnstoffe, metamere (Schreiner) 790.
Harnstoffpalladiumchlorür (Drechsel) 23.
Hartin, Zusammensetz. (Zincken) 320.
Hartporcellan, ausländische Massen für dass. (Seger) 748.
Harz, braunroth. vom Libanon (Zincke) 559.
Harze, Best. in den käuflichen Oelen (Rémont) 428. — Verh. über Zinkstaub (Botsch) 631.
Harzessenz, Zusammensetz. (Tilden) 681.
Harzöle, Best. in den käuflichen Oelen (Rémont) 428.
Hausenblase, Bereitung (Danilewsky) 94.
Haut, menschliche, Undurchlässigkeit für Lösungen von Lithiumsalz (Hüfner) 696.
Hefe', ihr Einfluss auf die Alkoholgährung (Berthelot) 9. — reine, Darst. (Marquard) 528.
Hefezellen, Rauminhalt ders. (Brynych) 407.
Heidelbeeren, Farbstoff ders. (Andrée) 251.
Hektographentinte (E. Störmer) 175.
Helianthus annuus, Eiweisskörper (Ritthausen) 230.
Hemacit 335.
Heptan von Pinus Sabiniana, Derivate (Venable) 645.
Hepten aus Colophonium (Renard) 708.
Heptinsäure, Darst. Eigensch. (Demarçay) 472.
Heptylacetessigäther (Venable) 645.
Heptylbromid (Venable) 645.
Heptylessigsäure (Jourdan) 115. — (Venable) 645.
Heptyljodid (Venable) 645.
Heptylmalonsäure (Venable) 645.
Heptylmalonsäureäther (Vonable) 645.
Heu, Verdaulichkeit (Honberger) 46.
Hexabromäthan (J. Denzel) 6.
Hexachlorcarbazol (Knecht) 293.
Hexäthylsiliciäthan (Friedel und Ladenburg) 327.
Hexahydrobenzol im kaukasischen Petroleum (Beilstein u. Kurbatow) 810.
Hexahydroisoxylol aus Petroleum (Beilstein und Kurbatoff) 633. 810.
Hexahydroparaxylol aus Campher (R. Schiff) 630.
Hexahydrotoluol im kaukasischen Petreleum (Beilstein u. Kurbatow) 810.
Hexamethyläthan, Darst. (Chrapovicky) 565.
Hexamethylbenzol, Synthese (Friedel und Crafts) 681. — (A. W. Hofmann) 682.
Hexan, normales, Darst. aus Mannit, Umwandlung in Hexylen (Schorlemmer) 21.
Hexanitroditolylamin (Lehne) 690.
Hexensäure (Maumené) 693.
Hexinsäure, Darst., Eigensch. (Demarçay) 472.
Hexylen aus norm. Hexan (Schorlemmer) 21.
Hippursäure aus Chinasäure im Organismus (Stadelmann) 38. — Quelle ders. im Harn (Loew) 39. — Ort ihrer Bildung im Thierkörper (Kochs) 235. — Ausscheidung von Benzoësäure, während des Fiebers (Weyl und v. Anrep) 454.
Hippursäure-Butyläther (Campani u. Bizzarr) 792.
Hirschhorn, Constitution (Bleunard) 36.
Hohofenschlacken, Verwerthung 94.
Holmium, Existenz (Delafontaine) 164. — Absorptionsspectrum (Soret) 663.
Holz, Präservirung (Gardner) 80. — Conservirung (Dowling u. Hardman) 176.
Holzbeize, schwarze (Godeffroy) 239.
Holzfaser, Bestimmung (Krauch) 45. 427.
Holzgeist, giftige Wirkungen (Dujardin) 172.
Holzkohle, Absorptionsvermögen für Gase Joulin) 290.
Homatropin, Darst., physiologische Wirkung (Ladenburg) 369. 570. — Spaltungsproducte (Ladenburg) 708.
Homofluoresceïn (Schwarz) 170. 345.
o-Homoparaoxybenzoylaldehyd, Darst. (Barbier) 130.
Homopyrrol aus Knochenleim (Weidel und Ciamician) 262; (Ciamician) 613.
m-Homosalicylsäure aus Aldehydharz (Ciamician) 262.
o-Homosalicylaldehyd, Darst. (Barbier) 130.
Homotetrabromeosin (Schwarz) 170.
Homotetrajodeosin (Schwarz) 170.
Hopfen, ausgebrauter, Verdaulichkeit, Nährund Düngewerth (Kellner) 504. — Analyse (Cech) 600.
Hopfenbitter (Issleib) 451.
Hopfenharz (Issleib) 451.
Hopfenöl, ätherisches (Issleib) 451.
Hühnereier, faulende, Zersetzungsprocess (Cech) 821.
Hüttenproduction in Deutschland in 1877 u. 1878. 79.

Hüttenrauch, Beseitigung (Cl. Winkler) 455.
Huile tournante 175.
Humusstoffe (Pitsch) 745.
Hydrate, Bildungswärme (J. Thomsen) 196.
Hydrargyriplatojodonitrit (Nilson) 261.
Hydrargyroplatojodonitrit (Nilson) 261.
o-Hydrazinbenzoësäure, Darst. aus Anthranilsäure (E. Fischer) 358.
Hydrazinbenzoësäureanhydrid, Darst. (E. Fischer) 358.
Hydrazinverbindungen der Fettreihe (E. Fischer) 84.
Hydrazobenzolsulfobenzolsäureamid (Mahrenholz u. Gilbert) 517.
Hydrazodiphenyl (Zimmermann) 819.
Hydrazosulfobenzolsäure (Brunnemann) 517; (Mahrenholz u. Gilbert) 517. — Diazoverbb. (Balentine) 518.
Hydrazosulfobenzolsäurechlorür (Mahrenholz u. Gilbert) 517.
Hydrobilirubin (Disqué) 151.
Hydrocamphen (Kachler u. Spitzer) 293. 629.
Hydrocarbostyril, Homologe desselben (Ad. Baeyer u. Jackson) 150.
Hydrochinon, Einw. des Benzoylchlorids u. Benzotrichlorids (Doebner) 203. — Einw. von Benzotrichlorid (Doebner) 343. — Einw. von Chlorkohlensäureäther (Bender) 344. — physiologisches Verh. (Brieger) 372.
Hydrocotoin (Jobst u. Hesse) 34.
Hydrocoton, Darstellung, Derivate (Jobst und Hesse) 34.
Hydrocyanaldin (Erlenmeyer u. Passavant) 167.
Hydrofluocerit (Allen u. Comstock) 396.
Hydroparacumarsäure, Bildung im Thierkörper (Baumann) 214. — ein Fäulnissproduct des Eiweisses (E. Salkowski und H. Salkowski) 215. — Fäulnissproducte im Thierkörper (W. Baumann) 695.
Hydrophtalidin des Phenols (Baeyer) 345.
Hydrosäuren, Bildungswärme (J. Thomsen) 196.
Hydrosorbinsäure (Stahl, Landsberg, Engelhorn) 115. — Structur (Menschutkin) 166. — Aetherification (Menschutkin) 599.
Hydroxyhexinsäure (Demarçay) 566.
β-Hydroxyisobutylameisensäure, Darst. (Bredt) 292.
Hydroxyisobutylessigsäure aus Malonsäureäthylester (Conrad u. Bischof) 325.
Hydroxyisovaleronitril (Lipp) 394.
Hydroxylamin, Umw. in salpetrige und Salpetersäure (Bertoni) 177. — Darst. (Bertoni) 177. — Bildungswärme (Berthelot) 322.
Hydroxylochinon (Nietzki) 343.
Hydroxylcampholsäure (Renard) 212.
Hydroxylirung durch directe Oxydation (R. Meyer u. Baur) 52. 680.
Hydroxypentinsäure (Demarçay) 565.
Hydroxytetrinsäure, Darst., Eigensch. (Demarçay) 473.
Hydroxyvaleriansäuren (Wilh. v. Müller) 177.
Hydrozimmtsäure (Conrad u. Bischoff) 739.
Hygrometer (van Hasselt) 443.
Hyoscin, Bildung (Ladenburg) 207. — Darst. Derivate und Spaltungsproducte (Ladenburg) 708.
Hyoscinsäure, Darst. (Ladenburg) 207.
Hyoscyamin, identisch mit Duboisin (Ladenburg) 207. 450. — identisch mit Daturin und Duboisin (Ladenburg u. G. Meyer) 295. 449. — Beziehungen zum Atropin (Ladenburg) 295. — identisch mit Atropin (Ladenburg) 449. — Spaltung (Ladenburg) 207. — Spaltungsproducte (Ladenburg) 708.
Hyoscyamus, Alkaloide (Ladenburg) 449.
Hypochlorin, Vork. in den Chlorophyllkörnern (Pringsheim) 27. — Entstehung in der Pflanze (Pringsheim) 299.
Hypochromyl, Vork. in den Chlorophyllkörnern (Pringsheim) 27.
Hypoxanthin, Entstehung im Thierkörper (E. Drechsel) 236. — Entstehung aus Eiweissstoffen (Chittenden) 372. (Salomon) 520.

Ichaboe-Guano, Zers. (Niederstadt) 54.
Idrialin (Goldschmidt) 281.
Idryl (G. Goldschmidt) 495.
Igasurin, Nichtexistenz dess. (Shenstone) 36[illegible]
Imidoisovaleronitril (Lipp) 394.
α-Imidopropionitril (Erlenmeyer u. Passavant) 167.
Indican der Pflanzen, Zersetzung bei Abschluss der Luft (Schunck u. Römer) 132.
Indigweissschwefelsaures Kali (Baumann u. Tiemann) 293.
Indium, elektrolytische Best. (Schucht) 374
Indolin, Darst. u. Verbb. (Giraud) 548.
Indoxylschwefelsaures Kali, Existenz dess. (Baumann u. Tiemann) 293.
Industriegase, Untersuchung (Fischer) 7[illegible]
Insectenpulver aus Chrysanthemum cinerariaefolium (Dal Sie) 152.
Institut, chemisches, der k. k. Universität Graz (v. Pebal) 401.
Instrumente Lavoisier's (Truchot) 129.
Inulin, Verbrennungswärme (v. Rechenberg) 515.
Invertin, Einw. von Diastase und Säure (v. Rechenberg) 676.
Invertzucker, Bestimmung (Meissl) 41. — Eigensch. (E. O. v. Lippmann) 667. 810.
Isatin, Einw. des Ammoniaks (v. Sommaruga) 629.
Isobenzolglykol, Darst. durch Elektrolyse eines Benzols (Renard) 626.
Isobernsteinsäure, Darst. (Rosicki) 177.
Isobuttersäurebenzylester, Einw. von Natrium (Hodgkinson) 345.
Isobuttersäureisobutylester (Urech) 646.
Isobutylacetal (Girard) 740.
Isobutylaldehyd, Einw. von Kaliumcarbonat (Urech) 326. — polymerer, Dampfdichte (Urech) 326. — Derivate (Lipp) 394. 79[illegible] — Darstellung (Barbaglia u. Gucci) 646. — Bestandtheile der Harzessenz (Tilden) 681.

sobutylalkohol, primärer, nicht normaler, Verbrennungswärme (Louguinine) 497.
sobutylameisensäure, Oxydation (Bredt) 292.
ε-Isobutylbenzol, Oxydation im Thierkörper (Nencki u. Giacosa) 695.
β-Isobutylbenzol, Oxydation im Thierkörper (Nencki u. Giacosa) 695.
sobutylen, Einw. von Salpetersäure (Kronovaloff) 587.
sobutylenbromür, Einw. von Zinkäthyl (Loff) 565.
sobutylhydroxylmalonsäure aus Malonsäureäthylester (Conrad u. Bischoff) 325.
socapronsäure, Oxydation (Bredt) 492.
socinchomeronsäure aus Lutidin (Weidel u. Herzig) 23.
socitronensäure (Pabst) 793.
socuminaldehyd, Synthese (Etard) 228.
socyanmonobromphenylchlorid (Dennstedt)
n-Isocymol (Kelbe) 515.
sodibrombernsteinsäure, Darst. (Amé Pictet) 647.
sodinaphtyl, Perchlorirung (Wats. Smith) 24.
sodiphenanthrenoxytriimid (Sommaruga) 149.
Isodiphensäure, Constitution (Fittig u. Liepmann) 133.
Isohexinsäure, Darst., Eigensch. (Demarçay) 472.
Isohydroxyhexinsäure (Demarçay) 566.
Isoindol (Städel u. Kleinschmidt) 423.
Isomorphismus (Brown) 82; (Baker) 396.
Isooxyvalerocyamin (Duvillier) 614.
Isopelletierin, Darst., Eigensch. (Tanret) 297.
Isophtalsäure, Derivate (Bever) 818.
Isopropylbromid aus Propylbromid (Kekulé u. Schrötter) 117.
Isophtalophenon, Darst. (Ador) 293.
Isophtalsäure aus Aldehydharz (Ciamician) 462.
Isopren, Einw. von Hydrosäuren (Bouchardat) 113.
Isopropylalkohol, giftige Wirkungen (Dujardin) 172. — secundärer, Verbrennungswärme (Louguinine) 497. — Darst. (Fernbach) 645.
Isopropylbenzol, Oxydation im Thierkörper (Nencki u. Giacosa) 695.
Isopropylenglykol, Verbrennungswärme (Berthelot) 676.
Isopropylessigsäure aus Malonsäureäthylester, identisch mit der Valeriansäure aus Isobutylcyanür (Conrad u. Bischoff) 325. 739.
Isopropylmalonsäure aus Malonsäureäthylester (Conrad u. Bischoff) 325. 739.
Isopropylmalonsäureäthylester aus Malonsäureäthylester (Conrad u. Bischoff) 325.
m-Isopropyltoluol, Synthese (Ziegler und Kelbe) 627.
Isopurpurin, Erkennung (Schunk u. Römer) 172.
Isostearinsäure (Guthzeit) 648.
Isosuccinëin des Resorcins (Rosicki) 205.
Isotribromphenylguanidin (Dennstedt) 206.
Isotributylen, Einw. von Salpetersäure (Konovaloff) 565.
Isooxyvalerooxyamidin (Duvillier) 612.
Isoxyhexinsäure (Demarçay) 566.
Itaconsäure, Bildung (Anschütz) 648.
Itaconsäureanhydrid (Anschütz u. Petri) 647. (Markownikoff) 792.

Jaborandi, Folia (Gehe & Co.) 558. — Wirkung und Zusammensetzung (Albertoni) 759.
Jaborandiblätter, Alkaloide (Harnack und Hans Meyer) 708. 759.
Jaborin (Harnack u. Hans Meyer) 708. 759.
Jahnit (Janecek) 139.
Japancampher, Verdampfung ohne Schmelzung (Lothar Meyer) 785.
Jaulingit, Zusammensetz. (Zincken) 319.
Jod, Best. neben Chlor und Brom (Donath) 55. — Bestimmung (Fresenius u. Wetzig) 63. — Best. in Jodaten (Orloff) 615. — industrielle Darstellung (Wetzig, Pellieux u. Mazé-Launay; Thiercelin) 61; (Herland) 62. — Gewinnung (R. Müller u. H. Böckel) 176. (Rob. Müller jun. u. Böckel) 224. — Auffindung im Brom und in Brommetallen (Jorissen) 549. — Dampfdichte bei hohen Temperaturen, Messung ders. (Crafts u. Fr. Meier) 401; (V. Meyer) 102. 481; (A. Naumann) 481; (Crafts) 497; (Troost) 561; (Berthelot) 580; (Crafts) 98. 273. — bei 1000° (V. Meyer) 257. — Extraction aus dem Varech (Pellieux u. Albary) 714. — Nachweis (Hager) 251. — Spectrum (Ciamician) 579. — Verdampfung ohne Schmelzung (Lothar Meyer) 785.
Jodammonium, Bildungswärme (Berthelot) 323.
Jodaluminiumreaction (Gladstone u. Tribe) 791.
Jodbenzol, Darst. (Greene) 147.
Jodblei: Bleijodid, Siedep. (Carnelley und Williams) 339.
Jodcadmium, Reduction durch Wasserstoff (Potilitzin) 20. — Siedep. (Carnelley und Williams) 339.
Joddampf, Dissociationsgang dess. (A. Naumann) 481.
Jodessigsäureäthylester, Einw. von Aethyljodid (Aronstein u. Krampe) 325.
Jodide, Einwirkung des Lichtes (Leeds) 722. 801. — Zersetzung (Leeds) 801.
Jodkalium, Prüfung (Hager) 251.
Jodjodkalium, Bildungswärme (Berthelot) 338.
Jodkupfer: Kupferjodid, Schmelzp. u. Siedep. (Carnelley u. Williams) 339. — Kupferjodür, Siedep. (Carnelley u. Williams) 339. — Bildungswärme (Berthelot) 724.
Jodmetalle, Zersetzung durch Erhitzen als Vorlesungsversuch (Merz u. Weith) 354.
Jodphosphor: Phosphorpentajodid (Hampton) 788.
Jodquecksilber: Quecksilberjodid, Schmelzp. u. Siedep. (Carnelley u. Williams) 339.
Jodsäure, vermeintliche Bildung von Ozon bei der Krystallisation (Leeds) 51.

Jodverbindungen, Bildungswärme (J. Thomsen) 196.
Jodwasserstoffsäure, Aetherification (Villiers) 486.
Jodwismuth: Wismuthtrijodid, Schmelzpunkt (Carnelley u. Williams) 339.

Kältemischungen aus einer Säure und einem wasserhaltigen Salze (Ditte) 385; (Berthelot) 386. — aus zwei krystallisirten Salzen (Ditte) 482.
Käse, Reifen dess. (Sieber) 264: (Kellner) 361.
Kaffee, Surrogat (Schwing) 80. — Präparation (Dittmar u. Klute) 144. — Röstproducte (Bernheimer) 549.
Kaffeebaum, zuckerartige Substanzen in den Früchten dess. (Boussingault) 809.
Kaffeeöl, Untersuchung (Cech) 820.
Kaffeesurrogat (Hager) 398.
Kali, broms., technische und merkantilische Notizen (Gehe & Co.) 542. — cantharins., Herstellung (Dieterich) 237. — carbopyrrols. (Weidel u. Ciamician) 262. — chroms., zweifach, Analyse (Pickering) 347. — dichlornaphtalinsulfons. (Widmann) 53. — dioxyfumars. (Tanatar) 117. — jods., Schmelzunkt (Carnelley und Williams) 339. — käufliches, Prüfung (Corenwinder u. Contamine) 41. — kohlensaures, zweifach, Prüfung (Lalieu) 77. — β-methyloxyglutars. (Sorokin) 117. — oxals., Wechselzersetzung durch Chlorbarium (Meyer u. Slater) 81. — parazuckers. (Habermann) 255. — phenanthrendisulfos. (E. Fischer) 264. — salpetersaures, Bildungswärme (Berthelot) 323; (J. Thomsen) 390. — überchlors., Schmelzpunkt (Carnelley u. Williams) 339. — überjods., Schmelzpunkt (Carnelley u. Williams) 339. — übermangans., Zersetzung durch Wasserstoffsuperoxyd (Berthelot) 275. — Vork. im Thone der Ackererden (Perrey) 234. — Bestimmung mittels Platinchlorid (Morrel) 826.
Kaliumeisenoxyd, oxals. (Eder u. Valenta) 625.
Kalifabrication, Neuerungen (Parnell) 96.
Kalilösungen, spec. Wärmen ders. (Hammerl) 274.
Kalisalze als Düngemittel (A. Mayer) 822.
Kalium, Dampfdichte (Dewar u. Scott) 82; (V. Meyer) 259.
Kaliumaluminat (Prescot) 612.
Kalium-Ferridoxalat (Eder u. Valenta) 813.
Kaliumferrooxalat, reducirende Wirkungen (Eder) 113. 829.
Kaliumfluoxyniobat, Krystallform (Baker) 396.
Kaliumfluoxyuranat, Krystallform (Baker) 396.
Kaliumfluozirkonat, Krystallform (Baker) 396.
Kaliumkupferoxyd, chroms., Nichtexistenz (Rosenfeld) 626.
Kaliumoxalat, Wechselzersetzung mit Chlorbarium (Muir) 274.
Kaliumplatojodonitrit (Nilson) 261.
Kaliumsulfat, Herst. direct aus Schön... (Dupré u. Hake) 352.
Kaliumultramarin (Heumann) 342.
Kaliumwismuthjodidlösung als Reagens auf Alakloide (Tresh) 376.
Kalk, oxalsaurer, Bedeutung für die Pflanze (v. d. Ploeg) 72. — phenanthrencarbonsaurer (Japp) 102. — diäthyläthylenmilchsaurer (Schirokoff) 116. — β-methyloxyglutars. (Sorokin) 117. — dioxyfumars. (Tanatar) 117. — lävulins. (Peligot) 117. — parazuckers. (Habermann) 256. — phosphors., neutraler (Millot) 276. — salpeters., Bildungswärme (Berthelot) 323, (J. Thomsen) 390. — Function im Leben der Pflanzen (v. Raumer u. Kellermann) 363. — Best. in Zuckersäften (Seibt) 55.. — isobutters., trockene Destillation (Barbaglia u. Gucci) 646.
Kalkanhydrid, krystallisirtes (Levallois-Meunier) 563.
Kalklöschapparat (v. Ehrenstein) 76.
Kalksaccharat, Erzeugung (Legru) 416.
Kalksteine, bituminöse, Prüfung auf Handelswerth (Kienlen) 428.
Kartoffel, Eiweisskörper (Ritthausen) 23. — Stärkemehl- u. Trockensubstanzgehalt (Behrend, Märcker u. Morgen) 361. — Best. des Stärkemehls (Siewert) 390. — Zusammensetzung (Pellet u. Joulie) 54.
Kartoffelmaische, Schaumgährung (Dellbrück u. Bauer) 76.
Kautschuk, künstliches, Darst. (Dankwerth u. Sanders) 496.
Keimfähigkeit der Samen, Wirkung lang fortgesetzter intensiver Kälte (de Candolle u. Pictet) 216.
Kenntniss des Chlors (V. Meyer u. Züblin) 257.
Kesselspeisewasser, Reinigung mittels Schwefelbarium (Bourgau) 352.
Ketone, Oxydation (M. Goldstein) 740.
Kieselfluorkalium, Einwirk. von Salzsäure (Stolba) 595.
Kieselfluornatrium, Einwirk. von Salzsäure (Stolba) 595.
Kieselfluorstrontium, krystallis. (Stolba) 259.
Kieselfluorwasserstoffhydrat, krystallisirtes (Kessler) 530.
Kieselfluorwasserstoffsäure, Darst. (Zenisek) 432.
Kieselsäure, Abscheidung bei der Analyse der Kalksteine, Eisenerze und anderer Mineralien (Rocholl) 550.
Kindermehl, Zusammensetzung (Gerber) ..
Kirschwasser, Prüfung (Berchelmann) 1..
Kleber, Vorkommen im Mehl (Weyl u. Bischoff) 265.
Klebgummi aus Aluminiumphosphat (Brunner) 736.
Kloakengase, Abführung (Corbett) 48.
Knallquecksilber, thermische Untersuchungen (Berthelot u. Vieille) 353.

nochenkohle, Einw. von Salzsäure (Preis) 106. — Wirkung (Avril, Barbet, Reinecke, Stutzer) 272. — Glühcylinder (Klinghammer) 272. — Gewinnung bei der Darst. des Ammoniaks (Lorenzen) 528.
nochenkohleglühcylinder (Hänel) 272.
nochenkohlenglühöfen, Entleeren ders. (Seyfferth) 272.
nochenleim, Verh. bei der trockenen Destillation (Weidel u. Ciamician) 262.
nochenöl aus Knochenleim (Weidel u. Ciamician) 262.
flachit, Zusammens. (Zincken) 320.
hle, plastische, mit Asbest (Rocher) 10. — Bestimmung d. Schwefelgehaltes (Nakamura) 55. — Absorptionsvermögen für Gase (Joulin) 290. — eigenthümliche (Inostranzeff) 544.
hlehydrate, hydrolytische Umwandl. ders. (v. Rechenberg) 676. — Acetylirung nach dem Liebermann'schen Verfahren (Herzfeld) 227.
hlen im Alterthume (Frantz) 697.
hlenoxyd als Conservirungsmittel (Nietner u. Zimmermann) 39. — Einwirk. auf Alkalihydrate (Geuther) 277. — Einw. v. Alkalien (Merz) 292. — Verbrennung durch Stickoxydul (Berthelot) 322. — Verbrennung im freien Sauerstoff (Berthelot) 322. — Verbrennungswärme (Berthelot) 497. 558. — Entwickelung durch eiserne Oefen (F. Fischer) 347. — Umwandl. in Ameisensäure, als Vorlesungsversuch (Merz und Weith) 354. — Spectrum (Ciamician) 579. — Nachweisung und Best. in der Luft und im Blute (J. v. Fodor) 669. — Nachweisung in der atmosphärischen Luft mittels Blut (Wolff) 773. — Schädlichkeit (v. Fodor) 776.
hlenoxydhämoglobin (Weyl u. v. Anrep) 504.
hlensäure, Best. in der Luft (Mactear) 171; (Reiset) 447; (Mactear) 171. — Best. in der Athmungsluft (Marcet) 426. 615. — Best. in kohlensauren Salzen 181. — Bestimmung und Bedeutung im Bier (Langer u. Schultze) 438. — Condensation in Holzkohle (Joulin) 289. — Dichte bei hoher Temperatur (Crafts) 194. — Explosion (Delesse, Dumas) 39. — Menge ders. in der Luft (Macagno) 225; (Reiset u. Marié-Davy) 417; (Schlösing u. J. Reiset) 529. — Menge in der Bodenluft (Wollny) 679. — Reduction durch Phosphor (Leeds) 20. — — volumetrische Best. (Gawalowski) 190. — Zerlegung durch die Pflanze bei künstl. Beleuchtung (Dehérain u. Maquenne) 73. Menge ders. in der Luft bei verschiedener Windrichtung (Marié-Davy) 99.
hlensäuremethyläther (Councler) 648; (Schreiner) 790.
hlensäureäthyläther (Schreiner) 790.
hlensaure Salze, thermochemische Untersuchungen (Thomsen) 194. — Bildungswärme (J. Thomsen) 196.
hlenstaub, Entzündbarkeit (Dombre) 44.
Kohlenstoff, Bestimm. im Eisen und Stahl (Justum) 329. — Best. im Boden (Warington u. Peake) 537. 760. — Best. in Steinkohlen (Tschirikoff) 760. — Spectrum (Ciamician) 579.
Kohlenstoffchloride, Umwandl. in Bromide (Gustavson) 595.
Kohlenstoffspectrum (Lockyer) 754.
Kohlenstoffverbindungen, Theorie derselben (Jul. Thomsen) 562.
Kohlenwasserstoffe, Verbrennungswärme (Berthelot) 497. — fossile sauerstoffhaltige, Analysen ders. (Zincken) 559. — isomere, Constit. (Jul. Thomsen) 585. — Beziehung der Molecularstructur zu dem Absorptionsspectrum (Hartley) 482. — $C_{10}H_{16}$, Einw. von Schwefelsäure (Armstrong u. Tilden) 101. — Einw. v. Quecksilberäthyl auf Jodide ders. (Suida) 585. — der Naphta, Einw. von Alkoholbromüren (G. Gustavson) 587. — aromatische, Oxydation im Thierkörper (Nencki u. Giacosa) 695. — zweiwerthige Metallverbindungen (Sakurai) 808.
Koji, Darst. dess. (Atkinson) 298.
Komensäure, Formel (Atterberg) 393.
Koprolithen aus der böhmischen Kreideformation (Stoklasa) 473.
Korksäure (Dale u. Schorlemmer) 22. — Bildung aus Brombuttersäure (Hell und Mühlhäuser) 292. — Darst., Eigenschaften (Ganther u. Hell) 484.
Korksäureäthyläther (Ganther u. Hell) 484.
Korksäuren, isomere (Hell u. Mühlhäuser) 292.
Kornrade, Samen ders. im Getreide (Petermann) 376
Korund, künstliche Darst. (Meunier) 280.
Krampfgifte (Husemann) 151.
Kranzit, Zusammensetz. (Zincken) 320.
Kreatinartige Verb. aus der aromatischen Reihe (Griess) 428.
Kreatinin, Kenntniss dess. (E. Salkowski) 421.
Kreosol aus Guajakharz (Bötsch) 631.
Kresol, Einw. von Benzotrichlorid (Doebner) 343. — Einw. von Chlorkohlensäureäther (Bender) 344.
o-Kresolphtaleïn, Darst. (Ad. Baeyer) 403.
Kritische Temperatur (Carnelley) 641; (Hanney) 785.
Kritischer Druck (Carnelley) 641.
Kritischer Zustand der Gase (Ramsey) 721. — fester Körper (Lothar Meyer) 785.
Kryohydrate (Offer) 482.
Kryolith, saure Reaction (Stolba) 139.
Krystalle, wasserhaltige, specifisches Volum (Thorpe u. Watts) 81.
Krystallinse, Albuminoide ders. (Béchamp) 506.
Krystallwasser, spec. Volum (Thorpe und Watts) 82. 274.
Kühler für ätherische Oele (Tänzer) 779.
Kürbiskeimlinge, Eiweisszersetzung (Schulze u. Barbieri) 38.
Kunstdünger, Werth einiger (Bělohoubek) 75.

Kunstwein, mikroskopische Untersuchung (P. Müller) 88.
Kunstwolle (Mich. Neumann) 224. — Herst. (Stutzer) 624.
Kupfer, allgemeine Verbreitung (Dieulafait) 139. — Raffiniren (Levitzki) 208. — Löslichkeit in Petroleum (C. Engler) 219. — colorimetrische Best. (Bayley) 315. — Reflexion dess. (Bayley) 315. — Einw. auf Schwefelwasserstoff, als Vorlesungsversuch (Merz u. Weith) 354. — Einw. des Wassers (Rocques) 546. — scharfes Reagens dafür (Endemann u. Prochazka) 536. — Nachweis in Gläsern und Emaillen (Max Müller) 719. — physiologischer Zustand im thierischen Organismus (Bizio) 745. — Bestimmung im Harn (Reichard) 826.
Kupferchlorid, gleichzeitige Gewinnung mit Eisenoxyd (Macay) 528.
Kupferchlorür, Lösungs- u. Bildungswärme (Berthelot) 49. 737; (Thomsen) 161.
Kupferhydrür, vermeintl. Existenz (Berthelot) 67. 101. — wirkl. Existenz (Würtz) 70. 101.
Kupferoxyd, acetylendicarbonsaures (Boudrowski) 52. — dichlornaphtalinsulfons. (Widmann) 53. — dioxyfumars. (Tavatar) 117. — β-methyloxyglutars. (Sorokin) 117.
Kupferoxydhydrat, Reduction mittels Traubenzucker (Worm, Müller und J. Hagen) 616.
Kupferoxydulsalze, Verh. gegen wässriges Dimethylanilin (Vincent) 279.
Kupferoxyferrocyanür, ammoniakalisches, auffallende Farbenveränderung (Böttger) 783.
Kupferplatojodonitrit (Nilson) 261.
Kupfervitriol, grüner (Merz u. Weith) 227.
Kyanconiin (E. v. Meyer) 678,
Kyanäthin, Darst. u. Derivate (E. v. Meyer) 676.
Kynurensäure, zur Kenntniss ders. (Brieger) 451.

Lackmustinctur, Bereitung (M. Kretzschmar) 536.
Lactone, Constit. ders. (Bredt) 292. — neue (Fittig) 393.
Lactose, spec. Drehungsvermögen (Meissl) 500.
Lactoseanhydrid, Verbrennungswärme (v. Rechenberg) 515.
Lävulin (Reidemeister) 808.
Lävulinsaure Salze (Peligot) 117.
Lävulose, reine, Darst. (Girard) 279.
Lampenschirme aus Porcellan, Brennen (Hermann) 368.
Landwirthschaftliches Versuchswesen (Dahlen u. Wachter) 45. 46.
Lanthanplatojodonitrit (Nilson) 261.
Lapacinsäure, Krystallform (Panebianco) 344.
Lapaconsäure Siewert's (Paternò u. Siewert) 134.
Laurinaldehyd, Darst. (Krafft) 599.
Lava, s. auch Vesuvlava.
Leber, Zuckerbildung darin (Seegen und Kratschmer) 600.
Leberzucker, Natur (Seegen u. Kratschmer) 600.
Lecithin in der Hefe (Loew) 410.
Leder (Hulenz u. Dreyfuss) 384. — käufliches (Stierlin) 448. — Ersatzmittel (Bird) 496.
Leichen, Conservirung (Wickersheimer) 4[illegible].
Legirungen, Prinsep'sche, zur Best. hoher Schmelzpunkte (Schertel) 210.
Legumin, Constit. (Bleunard) 450.
Leguminosen, Wachsthumverhältnisse (P[illegible]) 361.
Leim für die Papierfabrication (Abadie) 2[illegible]
Leinsamen versch. Ursprungs, Zusammensetz. (Wolley) 588.
Lepidendron longissimum aus der böhmischen Kreideformation (Stoklasa) 473.
Lepidin, chem. Natur (Hoogewerff und van Dorp) 708.
Leuchtgas, Bildung von Ozon bei der Verbrennung (Ridout) 226. — Erzeugung (Riebeck) 352. — Erzeugung auf kaltem Wege (Balling) 440. — Herstellung (T[illegible]nar) 352; (Siegel) 352. — Herst. u. Verwendung (Young) 368. — Darst. (Heckel u. Ottmann) 432. — Reinigung (Versmann u. v. Quaglio) 224; (Lugo) 416. — Regulator für den Druck (Schober) 43[illegible]. — flammende Entzündung dess. (Boettger) 719. — Verbrennungsproducte (Wright) 340. 530.
Leuchtgasfabrication (Atkins) 416.
Leuchtgasproducte, Auffindung in der Erde (Königs) 555.
Leucit, ein dems. entsprechendes Kalieisenoxydsilicat (Hautefeuille) 217. — Darstellung (Hautefeuille) 217. — künstliche Darst. (Meunier) 327.
Leucopetrit, Zusammensetz. (Zincken) 3[illegible].
Leucotin (Jobst u. Hesse) 34.
Leukanilin, Bildung (Rosenstiehl) 31[illegible]. — neue Synthese (O. Fischer u. Greiff) 30[illegible]
Leukaurin, Constit. (Doebner) 344; (Zulkowsky) 474.
Leukobase aus Cuminol (Ziegler) 358.
Leukotephrit, künstliche Darst. (Fouqué u. Lévy) 280.
Licht, elektrisches, Wirkung auf die Vegetation (Siemens) 821.
Lichtgrün (Engau) 495.
Lichtpausverfahren (Townsend) 89.
Lichtwirkung in der Pflanze (Pringsheim) [illegible]
Linaloëholz (Möller) 152.
Lintonit (Peckham u. Hall) 217.
Liqueure, Nachweis von Aloë (Borntráger) 316.
Lithion, orthophosphors., Einw. von Oxalsäure (Stolba) 259. — oxalsaures (Stolba) 259. — salpetersaures, Bildungswärme (J. Thomsen) 390.
Lithiumplatojodonitrit (Nilson) 261.
Lithiumultramarin (Heumann) 342.
Lithographischer Stein, Zusammensetzung (Janecek) 139.

lichkeit (Dott) 401. — fester Körper in asen (Lenier) 721. — Best. bei verschie- ɜnen Temperaturen (Stolba) 773.
ungswärme, Relation zur Verdünnungs- ärme (Berthelot) 49.
ungs- und Verdünnungswärme (Berthe- t) 737.
gerberei (Böttinger) 503.
hin (E. Fischer u. Troschke) 346.
hindisulfosäure (E. Fischer u. Troschke) 16.
t, Analysen (Macagno) 225. — atmos- härische, Best. der Kohlensäure (Mac- ar) 171; Reiset) 447. — Beweis für die nwesenheit von Ozon (Schöne) 661. — eobacht. mit Thalliumpapier (Schöne) 31. — Kohlensäuregehalt (Schlösing und eiset) 529; (Reiset u. Marié-Davy) 417. - Kohlensäuregehalt bei verschiedener Windrichtung (Marié-Davy) 90. — Nach- eisung, Best. des Kohlenoxydes (Fodor) 59. — Ozongehalt (Schöne) 593. — Unter- ıchung (Cohn u. Miflet) 615. — Zusam- ɪensetzung (Macagno) 225.
ıgengewebe, Zusammensetzung bei crou- oser Pneumonie (Sotnischewsky) 454.
ine, gelbe, als Kaffeesurrogat (Hager) 98.
inen, Entbittern (Bering) 47. — Ent- itterung ders. (O. Kellner) 590:
ulin, Vork. im Bier, Eigensch. (Griess- ıayer) 174.
uliretin (Issleib) 451.
idin aus dem animalischen Theer (Wei- el u. Herzig) 23. — Eigenschaften (Ri- hard) 84; (Oechsner u. Koninck) 679.
idinsäure aus Lutidin (Weidel u. Her- ig) 23.
mphcyste, Inhalt (Preusse) 601.

assanalyse, Correction wegen der Aus- ehnung des Wassers (Cassamajor) 290.
crocarpin aus Thalictrum macrocarpum Hanriot u. Doassans) 631.
gnesia, gyps- und eisenfreie, Darstellung us rohem Chlormagnesium (Rümpel) 432.
gnesia carbonica (Rob. Otto u. Gäbler) 61.
gnesiahydrat, Herstellung (d'Adelswärd) 00.
gnesiasalze, Verh. gegen wässeriges Di- nethylanilin (Vincent) 278.
gnesium, Löslichkeit in Petroleum (C. Engler) 219. — Occlusion von Gasen Dumas u. Des Cloizeau) 421. — krystal- isirtes (Dumas u. Des Cloizeau) 421. — Spectrum (Ciamician) 579. — Lösungs- geschwindigkeit in versch. Säuren (Ka- ander) 612. — Zersetzung des Wasser- lampfes (Leffmann) 661. — Fabrication Berthaut) 736.
ıgnesiumplatojodonitrit (Nilson) 261.
ıgnesiumsalze, Nachweis durch Alkanna- farbstoff (v. Lepel) 314.
ıgnesiumvanadate (Suguira u. Baker) 449.

Magneteisenoxyd, allotropische Varietäten (Moisson) 755.
Mais, Gewinnung von Stärkemehl (Garton) 400.
Maischen, alkalische, Ansäuern (Briem) 328.
Maisstärke, Extraction (Reiche) 252.
Malachitgrün, Constit. (Rosenstiehl) 404.
Maleïnsäure, Darstellung (Anschütz) 117. — aus α-Dibrompropionsäure (Tanatar) 166. — Einw. von Jod (Birnbaum u. Gaier) 567.
Maleïnsäuredimethyläther (Anschütz) 117.
Maleïnsäurediäthyläther (Anschütz) 117.
Malonsäure, Elektrolyse (Bourgoin) 278. — Darst. ders. (Bourgoin) 483. — Verbren- nungswärme (v. Rechenberg) 515. — Einw. von Jod (Birnbaum u. Gaier) 567. — Einw. von Brom (Bourgoin, Petrieff) 596.
Malonsäureäthylester, Derivate (Conrad u. Bischoff) 325.
Malonsäureester, Darst., Derivate (Conrad u. Bischoff) 739. — Einwirkung von Wasser (Hjelt) 792.
Malonsäuren, substituirte (Conrad u. Bi- schoff) 739.
Maltose aus Stärkekleister (Herzfeld) 23.
Maltodextrin aus Stärkekleister (Herzfeld) 23.
Maltoseanhydrid, Verbrennungswärme (v. Rechenberg) 515.
Maltosehydrat, Verbrennungswärme (v. Rechenberg) 515.
Malz, Veränderung beim Brauen (Brejcha) 106.
Malzerzeugungsapparat (Hruby) 439.
Malzkeime, Futterwerth (Kellner) 222.
Mandelsäure, Einw. von übermangans. Kali (Rich. Meyer u. Baur) 681.
Mangan, Trennung v. Zink (Zimmermann) 40. — volum. Best. nach Kessler u. Pat- tinson (Wright und Menke) 66. — Best. (Pickering) 103, 347. — Titrirung mit übermangans. Kali (Haswel) 249; (Roess- ler) 250. — höchst empfindliche Reaction (Böttger) 249. — höhere Oxyde dess. (Veley) 546, 666. — Oxyde dess. (Moissan) 756.
Mangandioxyd, Reduction (Moissan) 756.
Mangandioxydhydrat, Zusammensetz. (v. Bemmelen) 626.
Manganhydroxydul, freiwillige Oxydation (Post) 207.
Manganoxydul, pyrophorisches, (Moissan) 756.
Manganoxydulsalze, Verh. gegen wässeriges Dimethylanilin (Vincent) 279.
Manganplatojodonitrit (Nilson) 261.
Mangansuperoxyd, Zus. des bei verschiedenen Reactionen gebildeten (Wright u. Menke) 66. 358. — s. Mangandioxyd.
Mannit, Verbrennungswärme (v. Rechenberg) 515. — Oxydation (Pabst) 792.
Marseiller Seife, Zusammens. (Stolba) 330.
Martit von Brasilien (Gorceix) 217.
Materie, Erklärung der verschiedenen For- men ders. (L. Schischkoff) 721.
Mauvanilin, Bildung (Girard u. Pabst) 539.
Mauveïn-Farbstoffe (Perkin) 101.

Meconsäure, Doppelsalze (Rennie) 706.
Megasse, Analyse 89.
Mehl, verdorbenes, Erkennung (Vogel) 170. — Nachweis von Alaun (Lenz) 221. — Nachweis von Mutterkorn (Böttger) 768.
Mejilonesguano (Domeyko) 217.
Mekonsäure, Formel (Atterberg) 393.
Melaleuca flaviflora, ätherisches Oel (St. Martin) 415.
Melasse, Stickstoffgehalt (Bodenbender u. Ihlée) 539.
Mercaptane, aromatische, Einw. v. Schwefelsäure (Rob. Otto) 519.
Mercuraminverbindungen, äthylirte (H. Köhler) 166.
Mercurialin ident. mit Methylamin (Schmidt u. Faass) 102.
Mergel aus der Umgebung von Roztok (Stoklasa) 138.
Mergelarten, Priesener (Stoklasa) 314.
Merkantilische Notizen aus dem Handelsberichte (Gehe u. Co.) 541.
Mesanderium, Existenz (Delafontaine) 164.
Mesitylensäure (Geuther u. Frölich) 467.
Mesitylensulfimid, Oxydationsproducte (Hall u. Remsen 757.
Mesitylenverbindungen (Hall u. Remsen) 757.
Mesoxalsäure, Zersetz. (Böttinger) 484.
Metalldämpfe, spectrosk. Untersuchung (Lockyer) 33.
Metalle, edle, Einw. von Ozon (Volta) 226. — Schmelzen u. Reinigen (Herlitschka) 384. - Ueberziehen mit einem schützenden Ueberzuge (Daumesnil) 496. — technische und merkantilische Notizen (Gehe u. Co.) 541.
Metalllüster auf Webstoffen (Poirrier u. Rosenstiehl) 224.
Metalloxyde, Reductionstemperatur (Müller-Erzbach) 20.
Metallplüsch zur Filtation unter Pressung (Alex. Müller) 464
Metallsalze, Zersetzung durch Schwefelwasserstoff (J. Thomsen) 196.
Metamerie bei organischen Verbindungen (Schreiner) 789.
Metarabinsäure, Verbrennungswärme (v. Rechenberg) 515.
Metastyrol aus Drachenblut (Bötsch) 631.
Meteorit von Mohave 208. — von Estherville (J. Lawrence Smith) 327. 473. — von Iova (J Lawrenze Smith) 697. — von Nordcarolina (Hidden) 795.
Methämoglobin (Marchand) 234.
Methakrylsäure (Engelhorn) 115.
Methan, Verbrennungswärme (Berthelot) 498.
Methenylamidophenylmercaptan (A. W. Hofmann) 132, 531.
Methyl, Verbrennungswärme (Berthelot) 498.
Methyläther, Verbrennungswärme (Berthelot) 498. — Lösungswärme (Berthelot) 675. — Bildungswärme (Berthelot) 804.
Methylaldehyd, Darstellung (Michael) 793.
Methylalkohol, Reinigung, Umw. in Ameisensäuremethyläther (Bardy) 24. — giftige Wirkung (Dujardin) 172. — Destillation über Zinkstaub (Jahn) 323, 392. — Nachweis von Aceton (Krämer) 427. — mit Methylcyanid gemischt, Dichte, Siedep. dess. (Vincent u. Delachanal) 291. 595. — Bildungswärme (Berthelot) 804.
Methylalloxan aus Dimethylharnstoff (Mabery u. Hill) 342.
Methylamarinmethyljodid (Claus u. Elbs) [illegible]
Methylamidoameisensäureäther, Darstellung (Schreiner) 178.
Methylamido-α-Capronsäure, Darst., Eigensch. (Duvillier) 324.
Methylamin, aus Knochenleim (Weidel u. Ciamician) 262. — Einw. von Methylbromid u. -jodid (Duvillier u. Buisine [illegible] — Vork. u. die Entstehung im Harne (Schiffer) 602. — methylätherschwefels. (Claesson u. Lundwall) 648.
Methylanilin, Geschichtliches (Bardy) 24. — Einwirkung von Bromanil (Stebbins) 819.
Methylaurin (Zulkowsky) 475.
o-Methylbenzglykocyamidin (Griess) 423.
m-Methylbenzoylaldehyd (Etard) 228.
Methylbromid, Bildungswärme (Berthelot) 802.
Methylcarbazol, Darst., Eigensch. (Graebe u. B. v. Adlerskron) 293.
Methylchinhydron, Constit. (O. Hesse) 204.
Methylchlorid, Bildungswärme (Berthelot) 802.
Methylconiin, Synthese (Michael u. Gundelach) 745.
Methylcrotonsäure, Darst., Eigensch., Deriv. (Rücker) 116.
Methylcyanid (C. Vincent u. Delachanal) 678. — mit Aethyl- u. Methylalkohol gemischt, Dichte u. Siedep. dess. (Vincent u. Delachanal) 291, 595. — Eigensch. (Gautier) 500.
Methyldicarbopyridinsäure aus Lepidin (Hoogewerff u. van Dorp) 708.
Methyldiheptylcarbinketon (Jourdan) 115.
Methyldiphenylamin, Einwirkung von Bromanil (Stebbins) 819.
Methylenalphahomohydrokaffeesäure (Lorenz) 312.
Methylenchlorid, Darst. (Greene) 71.
Methylen-(β)-Dinaphtyäther (Koelle) 819.
Methylendioxyphenylisobuttersäure (Lorenz) 312.
Methylendioxyphenylmethakrylsäure (Lorenz) 312.
Methylendioxyphenylpropionsäure (Lorenz) 312.
Methylenhomokaffeesäure (Lorenz) 312.
Methylenhydrokaffeesäure (Lorenz) 312.
Methylenjodid, Einwirkung auf metallisches Quecksilber (Schurai) 808.
Methylenkaffeesäure (Lorenz) 312.
Methylenharnstoff (Mabery u. Hill) 342.
α-Methylhydroxybernsteinsäure, Darst. (Morris) 324.
Methylisothiacetanilid (Wallach) 311.
Methyljodid, Einw. auf Asparagin (Griess) [illegible] — Hydrat (Forcrand) 487. — Bildungswärme (Berthelot) 803.

Methylketol, Synthese (Ad. Baeyer u. Jackson) 150.
Methylenalphahomokaffeesäure (Lorenz) 312.
Methylmorphinhydroxyd (Broockmann u. Polstorff) 134.
Methylmorphinjodid, Einw. von Kaliumferricyanid (Polstorff) 134.
Methylnaphtalin aus Aldehydharz (Ciamician) 262.
Methylnitrocampholhymolat (Paternò und Canzoneri) 818.
Methylnitrothymolat (Paternò und Canzoneri) 818.
Methylnitroxytoluylsäure (Paternò und Canzoneri) 818.
Methylokohlensäureäthyläth. (Schreiner) 789.
Methyloctylketon (Venable) 645.
Methyloxäthylenamin, Darst. (Morley) 177.
Methyloxydimorphinjodid (Polstorff) 134.
β-Methyloxyglutarsäure, Darst., Salze (Sorokin) 117.
Methyloxysuccinyl, Constit. (Demarçay) 566.
Methylparaban (Manbery u. Hill) 342.
Methylpelletierin, Darst., Eigensch. (Tanret) 297.
Methylpropylcarbinol, actives (Le Bell) 277.
Methylpseudoketon, Darst. (Barbaglia u. Gucci) 646.
Methylsenföl, Bildung (A. W. Hofmann) 568.
Methylsulfat, Einw. von Ammoniak u. Aminbasen (Claesson u. Lundvall) 648.
Methylsuccinyl, Constit. (Demarçay) 566.
Methylsulphocyanat, Umw. in höherer Temperatur (A. W. Hofmann) 568.
Methylsulfoharnstoff, Bildung (A. W. Hofmann) 568.
Methylthymol, Darst. (O. Hesse) 148. (Paternò a. Canzoneri) 818.
Miaculi (St. Martin) 415.
Micrococcus Ureae, Entwickelungsbedingungen (R. v. Jaksch) 224.
Middletonit, Zusammensetz. (Zincken) 320.
Mikroproteïn, Abscheidung, Zusammens. (Nencki u. Schaffer) 24.
Milch, condensirte, Zus. (Gerber) 54. — Analyse (Gerber u. Radenhausen) 104; (Hans Vogel) 551. — Best. des Wassergehaltes (Petri u. Münke) 191. — Conservirung (Riddel) 384. — der Ziegen, condensirte (Godefroy) 455. — chemische Constit. (Danilewsky u. Radenhausen) 519.
Milchprüfer, optischer (Mittelstrass) 780.
Milchsäure, Einw. wasserentziehender Mittel (Vangel) 277. — Verh. im Muskelfleisch (Boehm) 745.
Milchsäuregährung im Harn (Cazeneuve) 265.
Milchsäuren, Beiträge zur Geschichte ders. (Klimenko) 647.
Milchserum, Verh. im Feser'schen Lactoskop (Vieth) 601.
Milchzucker, Wassergehalt (Sehmoeger) 808. — Drehungsvermögen (Schmoeger) 809.
Milchuntersuchung (Geissler) 222.
Milchzucker, Wassergehalt (Schmöger) 808.
Milchzuckerhydrat, Verbrennungswärme (v. Rechenberg) 515.
Milossin (Amato u. Capparelli) 820.
Milchzuckeranhydrid, Verbrennungswärme (v. Rechenberg) 515.
Milzbrandbacillen, Verh. in Gasen (Szpilmann) 696.
Mineralanalysen, Beseitigung grosser Mengen von Chlornatrium u. Chlorkalium (Muck) 375.
Mineralgemenge, Ausscheidung von Schwefel u. Kupferkies (Haber) 464.
Mineralgerbung (Heinzerling) 176.
Mineralien, Trennung ders. (Bréon) 280. — Aufschliessung mittels organischer Säuren (Bolton) 374.
Mineralöle, Best. in den käuflichen Oelen (Rémont) 428. — Reinigung (Riebeck) 464.
Mineralquelle von Tombow (Edwin Johanson) 139. — Dextquelle bei Budapest (Hauer) 140. — von Saint-Maurice (Lefort) 140. — Grosslüderer bei Salzschlirf (Reichardt) 281.
Mineralquellen von Bourboule (Willm) 281.
Mineralsäuren, Aetherification (Villiers) 739.
Mineralschätze Russlands (Zincken) 207.
Mineralwachs, technische u. merkantilische Notizen (Gehe u. Co.) 541.
Mineralwässer von Büssang (Willm) 281. — schwefelhaltige, Bildung (Mactear) 473. — von Forges-les Eaux (Houzeau) 327. — von Rouen (Houzeau) 327.
Mineralwasser von Cransac (Willm) 217. — des Kaiserbrunnens unweit Partenkirchen (Hulwa) 697. — von Bagnoles de l'Orne (Delachanal) 794. — von Nieoerbronn im Unter-Elsass (Buri) 794.
Mogdadkaffee (Möller) 539.
Moleculargewicht, Verhältniss zur Dampfdichte (Naumann) 274. — u. Molecularrefractionsvermögen (Janovsky) 465. — von Flüssigkeiten, Beziehung zum spec. Gew. (Thorpe) 481.
Moleculargewichte flüssiger Substanzen (Thorpe) 275.
Molocularverbindungen, anorganische, Constit. (Buttleroff) 660.
Moleküle, bromirte, Einw. von freiem Sauerstoffe (Demole) 643.
Molybdän, elektrolytische Best. (Schucht) 374.
Molybdänverbb., Elektrolyse (E. F. Smith) 291.
Mononitroglycyrretin (Habermann) 271.
Montanproduction Deutschlands 1879 381.
Morphin, Einw. von Kaliumpermanganat (Broockmann u. Polstorff) 134. — Einw. von Kaliumferricyanid (Polstorff) 134. — Einw. des atmosphärischen Sauerstoffes (Broockmann u. Polstorff) 134. — Einw. von Benzoylchlorid (Polstorff) 135; (Wright u. Rennie) 570; (Wright) 708. — Reactionen (Tattersall) 315. — Löslichkeit in Chloroform (v. d. Burg) 366. — salzs. (Tausch) 373. — Nachweis mittels Chlorzink (Jorissen) 376. — Nachweisung kleiner Mengen (Jorrissen) 712. — Nachweisung durch physiologische Reactionen (Berge-

ron u. L'Hote) 713. — Uebergang in den Harn (Bornträger) 696.
Morphinchlorhydrat (Tausch) 150; (O. Hesse) 296.
Morphinum hydrochloricum (Tausch) 378.
Most, Analyse (Ulbricht) 54, 380, 713.
Muckit, Zusammensetz. (Zincken) 559.
Münzwesen, Technik (Danert) 118.
Mucobromsäure, Derivate (Hill) 325.
Muskeln, Phosphate darin (Jolly) 38. — Serumalbumin ders. (Demant) 964. — Kohlensäure darin (Stintzing) 745.
Mutterkorn, Nachweisung im Roggenmehl (Böttger) 768.
Myristamid, Darst., Eigensch. (Masino) 324.
Myristanilid, Darst., Eigensch. (Masino) 324.
Myristin, Darst., Eigensch. (Masino) 324.
Myristinaldehyd, Darst. (Krafft) 599.
Myristinreihe, Verbb. ders. (Masino) 324.
Myristinsäure, Derivate (Masino) 393. — Verbrennungswärme (v. Rechenberg) 515.
Myristolsäure, Darst., Eigensch. (Masino) 324.

Nährstoffe, stickstoffhaltige, Werth für die Entwickelung von Pflanzen (Magerstein) 234.
Nahrungsbedarf des Menschen (J. Ranke) 151. (Bowie) 452.
Nahrungsmittel, Zus. (Gerber) 54. — für Kinder (Spitta) 96. — Ausnutzung ders. (F. Fischer) 151. — Nahrwerth (Rubner) 151. — Verfälschung u. Untersuchung (F. Fischer) 221. — Conservirung (Guerette) 240. — Conservirung (Fulda) 384; (Kraus) 416.
Naphta, Verbreitung u. Vertheilung auf der Apscheronschen Halbinsel (Gulischambaroff) 633. — aus Baku (Beilstein und Kurbatoff) 633. — s. Petroleum.
Naphtalin, Structur (Reverdin und Nölting) 133. — Condensation (Lehne) 294. — Verbrennungswärme (v. Rechenberg) 515. — Auffindung in der Erde (Königs) 555. — Verdampfung ohne Schmelzung (Lothar Meyer) 785. — Einwirkung von NO_2 (Leeds) 810.
Naphtalinderivate, Constit. (Beilstein und Kurbatow) 424.
Naphtalinsäure, Einw. des Ammoniaks (Ludwig u. Mauthner) 627.
Naphtalin-α-Sulphonchlorid, Einw. von Chlor (Widmann) 53.
Naphtalintetrachlorid, Einwirkung v. Wasser u. von Silberoxyp (Leeds u. Everhart) 817.
Naphtantrachinon (Hönig) 425.
Naphtochinon, Darst. (Monnet, Reverdin u. Nölting) 101. — Einw. von Ammoniak u. Aminen (Plimpton) 758.
Naphtochinonchlorimid (Hirsch) 818.
Naphtol, Derivate (Marchetti) 230. — Einw. von Benzotrichlorid (Doebner) 343. — Einw. von Chlorkohlensäureäther (Bender) 344. — Einw. von Oxalsäure u. Schwefelsäure (Hönig) 424.
α-Naphtol, Nitrosulfosäuren dess. (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 736.
Naphtolderivate (Koelle) 819.
Naphtoldisulfosäuren (Griess) 820.
Naphtole, Reactionsfähigkeit (Graebe) 820
Naphtylamin, Oxydation (Monnet, Reverdin u. Nölting) 101.
α-Naphtylamin, Umw. in α-Naphtylmethyläther (Hantzsch) 570.
Naphtyldiphenylmethan, (Synthese (Hemilian) 294. (Lehne) 294.
Naphtylenphenylenoxyd (v. Arx) 705.
Naphtylphenylamin (Streiff) 819.
Naphtylphenylcarbinol, Einw. von Benzol u. P_2O_5 (Lehne) 294.
Narceïn, Nachweis mittels Chlorzink (Jorissen) 376.
Narcotin, Nachweis mittels Chlorzink (Jorissen) 376.
Natrium, Dampfdichte (Dewar u. Scott) 42. — Löslichkeit in Petroleum (C. Engler) 219. — Dampfdichte (V. Meyer) 259. — Fabrication (W. Th. Thompsen) 576.
Natriumäthylat, Einw. von CO (Osc. Frölich) 466. — Einw. von Kohlenoxyd (Loos) 468.
Natriumaluminat (Prescott) 612.
Natriumamylat, Einw. von CO (Osc. Frölich) 466.
Natriumdampf, Untersuchung (Lockyer) 33.
Natriumdicarbonate, Verunreinigung (Koster) 612.
Natriumferrooxalat (Eder u. Valenta) 831.
Natriummethylat, Einw. von CO (Osc. Frölich) 466.
Natriumoxyd, einige Eigensch. (Beketoff) 611.
Natriumpentasulfid, (Chapman Jones) 661.
Natriumplatojodonitrit (Nilson) 261.
Natriumpolysulfide (Chapman Jones) 661.
Natriumsilicotitanate, neue (Hautefeuille) 314.
Natriumsulfat, Zersetzung durch Kalk (Lunge) 747.
Natrium ultramarin (Heumann) 83.
Natriumvalerianat, Einw. von Kohlenoxyd (Loos) 468.
Natron, bromsaures, Schmelzpunkt (Carnelley u. Williams) 339. — eupittons. (A. W. Hofmann) 52. — dichlornaphtalinsulfons. (Widmann) 53. — kohlens., zweifach. Prüfung (Lalieu) 77. — Verunreinigung (Koster) 612. — oxals., Wechselzersetzung mit Chlorcalcium (Muir u. Slater) 81. — phenanthrencarbons. (Japp) 102. — phenanthrendisulfos. (E. Fischer) 264. — phosphors., Kälteerzeugung beim Mischen mit Salzsäure (Ditte) 385. — salpeters. Bildungswärme (Berthelot) 323. (J. Thomsen) 390. — schwefels., Kälteerzeugung beim Mischen mit Salzsäure etc. (Ditte) 385. — unterschwefligs., Einw. von Jod (Pickering) 103. 346. 347. — unterschwefligsaures, secundäre Reaction mit Schwefelwasserstoff (Bellamy) 661. — Einw. auf Glycerin (Fernbach) 645.
Natroneisenoxyd, oxals. (Eder und Valenta) 625.
Natronflammen, constante für Polarisationsversuche (Fleck) 146.

Natronhydrat, Vanadingehalt (Donath) 226.
Natronlösung, normale (Endemann und Prochazka) 537.
Natronlösungen, spec. Wärmen derselben (Hammerl) 274.
Natronsalpeter, Krystallform (Tscherniak) 631. — Zersetzung mit kohlens. Kalk (Lunge) 747.
Natronwasserglas, Verfälschung (Jean) 328.
Nectarabsondernde Trichome einiger Melampyrumarten (Râthay) 216.
Neptunit (Hyat) 574.
Neudorfit, Zusammensetz. (Zincken) 559.
Newawasser, Zusammensetzung (Ulich) 794.
Nickel, Trennung von Co (Dirvell) 40. — Trennung von Zink in Fe (Zimmermann) 40. — Fällung durch Zink (Demarçay) 83. — walzbares (Cl. Winkler) 218. — Unterscheidung von Cobolt (Papasogli) 250. — Gewinnung (Garnier) 352. — Herst. (Laroche und Prat) 368. — Metallurgie ders. (Badoureau) 455. — zinkhaltiges, Herst. (Fleitmann) 496. — elektrolytische Best. (Fresenius u. Bergmann) 550. — hämmerbares, Darst. (Garnier) 666.
Nickelbäder für Galvanoplastik 239.
Nickelbronce, weisse 800.
Nickeloxydulsalze, Verh. gegen wässeriges Dimethylanilin (Vincent) 279.
Nickelplatojodonitrit (Nilson) 261.
Nickelsesquioxyd, Reduction (Moissan) 756.
Nicotin, Zersetzungsproducte bei hoher Temperatur (Cahours u. Etard) 229. — neue Derivate (Cahours u. Etard) 229. — Bromderivat (Cahours und Etard) 570. (Laiblin) 571. 708.
Nicotinsäure (Hoogewerff u. van Dorp) 169.
Nicotintetrabromid (Cahours u. Etard) 570.
Niederschläge, Auswaschen ders. (Andrejeff) 722.
Niobit vom Isergebirge (v. Janovsky) 217.
Nitramidobenzole, isomere Producte der Sulfurirung (Post u. Hartung) 147.
Nitrate, Bildungswärme (J. Thomsen) 196.
Nitrification unter dem Einflusse von Ferment (Th. Schlösing u. A. Müntz) 7. — Einfluss der Fermente (Th. Schlösing u. A. Müntz) 72. — der Ackererde (Davy) 82. (Alex. Müller) 363.
Nitrile aus Blausäure und Aethylaldehydammoniak (Erlenmeyer u. Passavant) 167.
o-Nitroamidosulfibenzol (Post u. Hartung) 147.
m-Nitroamidosulfibenzol (Post u. Hartung) 147.
m-Nitrobenzaldehyd, Ueberführung durch PCl_5 in m-Nitrobenzolchlorid (Widmann) 308.
o-Nitrobenzaldehyd (Rudolph) 248.
Nitrobenzoësäure, vierte (Claus) 403.
p-Nitrobenzoësäure, Nitrirung (Hübner und Stromeyer) 346.
Nitrobenzol, salpeters., Bildungswärme (Berthelot) 323.
Nitrobenzole, substituirte, Einwirkung der Schwefelsäure (Post) 817.
Nitrocampher (R. Schiff) 630.
Nitrocellulose, Verarbeitung (Parkes) 544.
Nitrocitronensäure, Einw. auf Mineralien (Bolton) 374.
p-Nitrodiamidotriphenylmethan (O. Fischer u. Greiff) 309.
Nitrodichlorazobenzol (Calm und Heumann) 501.
p-Nitrodiphenyl, Azoverbindungen (Zimmermann) 819.
Nitroglycerin, Darst. (Kurtz) 180. — salpeters., Bildungswärme (Berthelot) 323. — Apparat zur Bereitung dess. (Kurtz) 352, — Untersuchung der Explosionsgase (Sarrau u. Vielle) 391.
o-Nitrohydrozimmtsäure (Gabriel u. Zimmermann) 692.
Nitroisophtalsäure (Wroblevsky) 626.
Nitrometoxylolsulfonsäure, Darst. (Harmsen) 681.
Nitromethylenbrenzcatechin, Umw. in Amidomethylenbrenzcatechin (O. Hesse) 148.
α-Nitronaphtalin (Beilstein u. Kurbatow) 424.
Nitroorthoazophenetole (Andreae) 247.
m-Nitroparabromhydrozimmtsäure (Gabriel u. Zimmermann) 692.
Nitroparadichlorazoxybenzol (Calm u. Heumann) 501.
Nitroparazophenetole (Andreae) 247.
Nitrophenol, ein neues viertes (Fittica) 203. — viertes Fittica's (Natanson) 263. — (Fittica) 344.
Nitrophenole, neue (Fittica) 689.
o-Nitrophenylessigsäure (Bedson) 130.
Nitropiperonylsäure, Umw. in Amidomethylenbrenzcatechin (O. Hesse) 148.
Nitroprusside, organische (Bernheimer) 280.
Nitrosalicylanilid (Mensching) 346.
Nitrosoäthylmethylketon, Derivate (Gutknecht) 166.
Nitrosoanthron (Liebermann und Lindemann) 705.
Nitrosobenzylmalonsäureäthylester aus Malonsäureäthylester (Conrad u. Bischoff) 325.
Nitrosodimethylanilin, Einw. auf Anilin (Pabst, Girard u. Dietz) 101. — Farbstoffe daraus (Gundelach) 101.
Nitrosodimethylmetatoluidin, Constitution (Riedel) 149.
Nitrosohydranthron (Liebermann u. Lindemann) 705.
Nitroso-α-Imidopropionitril (Erlenmeyer und Passavant) 167.
Nitrosomalonsäure aus Malonsäureäthylester (Conrad u. Bischoff) 325.
Nitrosoparaditolylamin (Cosack) 532.
Nitrosopropionsäure (Gutknecht) 469.
Nitrososulfhydantoin (Maly) 227.
Nitrosothioglykolsäure aus Nitrososulfhydantoin (Andreasch) 262.
Nitrosothymol, Krystallform (Panebianco) 344.
Nitrosulfhydantoin, Spaltung mit Basen (Andreasch) 262.
Nitroxylidine (Wroblevsky) 626.
Nitroxylol, Derivate (Wroblevsky) 626.

Nitroxymethylpropylbenzoësäure (Paternò u. Canzoneri) 818.
Nitrothymol (Paternò u. Canzoneri) 818.
Nonylsäure, normale Synthese (Jourdan) 115.
Norwegium (Rammelsberg) 227. — Vork. im amerikanischen Blei (Prochazka) 662.
Nucleïn in der Hefe (Loew) 410. (Kossel) 571.

Octacetylmaltose (Herzfeld) 227.
Octacetylmilchzucker (Herzfeld) 227.
Octacetylglykose (Herzfeld) 227.
Octacetylsaccharose (Herzfeld) 227.
Octäthenyläthylvaleriansäure (Loos) 468.
Octochlorcarbazol (Knecht) 293.
Octylacetessigester (Guthzeit) 648.
Oefen, Pilz'sche, Gase ders. (Schertel) 218. — eiserne, Entwickelung von Kohlenoxyd (F. Fischer) 347.
Oel, ätherisches, der Eucalyptusarten (Osborne) 92. — aus der Aloë (Craig) 396. — von Melaleuca flaviflora (St. Martin) 415. — aus Salbei (Muir) 450. 760.
Oele, ätherische, Prüfung mit Spectroskop (Hartley und Hartington) 71. — Kühler (Tänzer) 779.
Oele, fette, Bildung bei der Reifung der Oliven (Funaro) 362. — Best. in den käuflichen Oelen (Rémont) 428.
Oelreinigungsapparat (Köllner) 779.
Oenanthol, Verbrennungswärme (Louguinine) 497. 739.
Oenanthalkohol, giftige Wirkungen (Dujardin) 172,
Oenochemische Untersuchung russischer Weine (Cech) 748.
Oenoglucin (Gautier) 345.
Ofen zum Erhitzen geschlossener Röhren (W. Smith) 402. 580. — ohne Rohre (Grehant) 455.
Ofengase, metallurgische, Verwerthung (Cailletet) 92.
Olefine, Constit. (Jul. Thomsen) 585.
Oliven, Bildung der Oele beim Reifen ders. (Funaro) 362.
Olivenöl, Prüfung auf Kupfergehalt (Cailletet) 76.
Onodaphne californica, ätherisches Oel ders. (Stillmann) 370.
Onxy aus Achat (Kulmann u. Lorenz) 128.
Opalglas, Fabrication 76.
Opiumalkaloide, Einfl. auf die Harnstoffausscheidung (Fabini) 745.
Orcin, gefärbte Derivate (Schwarz) 170. — Einw. auf Chloressigsäure (Saarbach) 246. — Einw. von Benzotrichlorid (Doebner) 343. — Einw. von Chlorkohlensäureäther (Bender) 344. — Einw. von Königswasser (Reymann) 344. — neuer Farbstoff daraus (H. Schwarz) 345.
Orcincarbonsäure, Darst. (H. Schwarz) 690.
Orcinderivate (Stenhouse u. Groves) 515.
Organische Körper, chemische Constitution (Brühl) 129. 580. — Einw. auf Stickoxyd (Lippmann u. Lange) 277. — Verbrennungswärme (v. Rechenberg) 514.
Organische u. organisirte Körper, Phosphorescenz (Radziszewski) 585.
Organische Salze, Elementaranalyse (H. Schwarz u. Pastrovich) 709.
Organische Stoffe als luftbeständiges Pulver (Neuss) 240.
Organische Substanz in Wasser, Einw. von Luft (Halcrow u. Frankland) 455. 604. — Zerstörung (Varfolomejeff) 616.
Organische Substanzen, Löslichkeit (Belohoubek) 466. — im Wasser (Kingzett) 4[illegible]
Organische Verbindungen, feste, Dichtigkeitsmessungen (H. Schröder) 481. — flüssige, Ausdehnung u. Molecularvolumen (Wiebe) 483. — Zersetz. einfacher durch Zinkstaub (H. Jahn) 584. — Einwirkung von Untersalpetersäureanhydrid (Leeds) 810.
Origanum vulgare, ätherisches Oel (Jahns) 370.
Orroproteïn (Danilewsky u. Radenhausen) 519.
Orsellinsäure, isomere (Senhofer u. Brunner) 263.
Orseilleflechte, californische (Hesse) 102.
Orthoklas, künstliche Darst. (Meunier) 3[illegible].
Oxaläthylin (Wallach u. E. Schulze) 327. — (Wallach u. Stricker) 327.
Oxalsäure, reducirende Wirkung auf Quecksilberchlorid in Luft (J. M. Eder) 2. — Verhalten in Luft (A. Downes und Th. P. Blunt) 5. — Einw. wasserentziehender Mittel (Vangel) 177. — Einw. von Jod (Birnbaum und Gaier) 567. — Einw. auf Mineralien (Bolton) 374. — krystallisirte, wasserfreie (Villiers) 340. — Darst. aus Ameisensäure, als Vorlesungsversuch (Merz u. Weith) 354. — in Runkelrübenblättern (Alex. Müller) 410. — Verbrennungswärme (v. Rechenberg) 515.
Oxalsäurereihe, Basen ders. (Wallach u. E. Schulze) 327.
Oxamethanchlorid, Einw. von Alkoholen u. Phenolen (Wallach u. Liebmann) 342.
Oxamid, Bildungswärme (Berthelot) 323.
Oximidonaphtol, Einw. von Ammoniak (Ludwig und Mauthner) 627. — Einw. von Wasser (Ludwig u. Mauthner) 628.
Oxyakrylsäure (Melikoff) 227. (Erlenmeyer u. Kinkelin) 324. — Constit. (Melikoff) 39[illegible]
Oxyammoniak, Bildungswärme (Berthelot) 322.
Oxyammoniakchlorhydrat, Bildungswärme (Berthelot) 323.
Oxybenzamid, Bild., Eigensch. (Schulerud) 651.
Oxybenzbetaïn, Darst., Derivate (Griess) 131.
m-Oxybenzoësäure, Verbrennungswärme (v. Rechenberg) 515.
p-Oxybenzoësäure, Verbrennungswärme (v. Rechenberg) 515.
Oxybenzoyltropeïn (Ladenburg) 570.
p-Oxybenzylaldehyd, Einw. von Essigsäureanhydrid (Barbier) 130.
β-Oxybuttersäure, Amide u. Anilide (Balbiano) 248.
α-Oxybuttersäuren (Duvillier) 596.
α-Oxybutyrocyamidin (Duvillier) 614.

-Oxybutyrocyanin (Duvillier) 614.
ʼxychinon, sogen. (J. Schreder) 503.
ʼxycuminsäure (Lippmann u. Lange) 263.
xydation, physiologische (Nencki und Gicosa) 695.
xydationsprocesse im Thierkörper (Auerbach) 371.
xyde, Bildungswärme (J. Thomsen) 196.
xydimorphin (Polstorff) 134.
xydiphenylmethancarbonsäure (von Pechmann) 692.
xydiphenylphtalid (v. Pechmann) 692.
xyeugenylessigsäure (Saarbach) 246.
xyheptinsäure (Demarçay) 596.
xyhexinsäure (Demarçay) 565.
xyisocapronsäurelacton (Fittig) 393.
xyisophtalsäure aus Aldehydharze (Ciamician) 262.
Oxyisophtalsäure, Darst., Eigensch. (Heine u. Lönnies) 358.
ʼxykyanconiin (E. v. Meyer) 678.
ʼxyleucotin (Jobst u. Hesse) 34.
ʼxymandelsäure im Thierkörper (W. Baumann) 695
ʼxymercuräthylaminchlorid (Köhler) 52.
Oxymethylphenylzimmtsäure (Oglialoro) 230.
ʼxymethylstilben (Oglialoro) 230.
ʼxymorphin (Broockmann u. Polstorff) 184.
ʼxypentinsäure (Demarçay) 565.
ʼxyphenylanthranol (v. Pechmann) 692.
ʼxyphenylessigsäure (Saarbach) 246.
Oxyphenylessigsäure aus Sinalbin (H. Will u. A. Laubenheimer) 7.
Oxyphenylessigsäure im Harn (Baumann) 215. 695.
yphenyloxacetanthranol (v. Pechmann) 692.
yphenylpropionsäure, Einw. (Saarbach) 246.
Oxyphenylpropionsäure, ein Fäulnissproduct des Eiweisses (E. Salkowski u. H. Salkowski) 215.
yphenylsenföl (A. W. Hofmann) 131.
ypropionsäure (Erlenmeyer u. Kinkelin) 324.
ypropylsulfobenzoësäure, Bildung (Rich. Meyer u. Baur) 680.
ysuccinyl, Constit. (Demarçay) 566.
ytetringruppe, Constitution (Demarçay) 566.
ytetrinsäure, Darst., Eigensch. (Demarçay) 69. 472. 739. — und deren Homologen Demarçay) 565.
ythymylessigsäure (Saarbach) 246.
ytoluylaldehyd, Darst. (Barbier) 130. — Einw. von Essigsäureanhydrid (Barbier) 30.
ytoluylsäure aus Aldehydharz (Ciamician) 62.
ytoluyltropeïn (Ladenburg) 570. — Synthese (Ladenburg) 53. — physiologische Wirkung (Ladenburg) 369.
Oxyuvitinsäure, Darstellungsmethode Boettinger) 819.
kerit, Bleichen (Ofenheim) 544.

Ozon, Auftreten beim Verdampfen versch. Flüssigkeiten, als Vorlesungsversuch (R. Böttger) 275. — Bildung bei der langsamen Verbrennung des Phosphors (Mc. Leod) 82. 257. — Bildung bei Einw. von feuchten Phosphor auf Luft (Leeds) 530. — Bildung bei der Verbrennung von Leuchtgas (Ridont) 226. — Beobachtungen in der Luft (Em. Schöne) 661. — Einw. auf edle Metalle (Volta) 226. — falsche Ansichten über dass. (Liebreich) 589. — Löslichkeit in Wasser (Berthelot) 276. — Nachweis durch Goldchlorid (Boettger) 719. — Stabilität unter dem Einflusse von Schallschwingungen (Berthelot) 210. — Verdichtung und Farbe (Hautefeuille und Chappuis) 745. — vermeintliche Bildung bei der Krystallisation der Jodsäure (Leeds) 51. — Verh. gegen Wärme und Druck (Hautefeuille u. Chappuis) 593.
Ozonbildung (Hautefeuille u. Chappuis) 787.
Ozongehalt der Luft (E. Schöne) 593.
Ozonisation der Luft durch feuchten Phosphor (A. R. Leeds) 211.
Ozonisator (Leeds) 186.
Ozonisatoren (Leeds) 51.
Ozonometer (E. Schöne) 593.

Pagodit von Georgia (Shephard) 632.
Palembangbenzoë (Saalfeld) 373.
Palisanderholz, Harz dess. (Terreil u. Wolff) 450.
Palladium, Bestimmung mittels Harnstoff (Drechsel u. Parcus) 23. — Absorptionsvermögen für Gase (Joulin) 290. — elektrolytische Best. (Schucht) 374. — Löslichkeit in Salpetersäure (Th. Willm) 547.
Palladiumsalze, Verh. gegen wässeriges Dimethylanilin (Vincent) 279.
Palmellin, Darst., Eigensch. (Phipson) 71.
Palmellinlösung, Aufbewahrung (Phipson) 410.
Palmitinaldehyd, Darst. (Krafft) 599.
Palmitinsäure, isomere (Jourdan) 115.
Pankreas, hydrolitische Wirkungen (Brown u. Heron) 746.
Pankreassecret vom Menschen (Herter) 452.
Papaïn, Darst., Eigensch., Zusammensetz. (Würtz) 489.
Papaverin, Reactionen (Tattersall) 315.
Pappelholz, neuer Farbstoff dess. 832.
Paraäpfelsäure (Bremer) 262.
Paracolumbit von Tounton (Shephard) 632.
Paracotoin (Jobst u. Hesse) 34.
Paracotoinsäure (Jobst u. Hesse) 35.
Paraffin, Nachweis im Wachs (Hager) 382. — Gewinnung aus Torf, Cannelkohle, Schiefer (Bell) 480. — als Schutzmittel für Holz, Metalle (Schaal) 527. — Bleichen (Ofenheim) 544.
Paraffine, normale (Schorlemmer) 21. — höhere, Perbromirung (Wahl) 177. — isomere, von der Formel C_nH_{2n-2}, Best. ihrer Anzahl (F. Hermann) 321. — Constit. (J. Thomsen) 585.
Paragluconsäure (Hönig) 244.

Parahydrocyanaldin (Erlenmeyer u. Passavant) 168.
Paraleukanilin in der Fuchsinschmelze (Graebe) 53. — Constitution (Rosenstiehl) 309.
Pararosanilin, Constit. (Rosenstiehl) 309. — Bildung (Girard u. Pabst) 569.
Parazuckersäure aus Glyzyrrhizin, Salze (Habermann) 255. — Bildung aus Glycyrrhizinsäure (Habermann) 270.
Parvolin, Darst., Eigensch. (Oechsner und Koninck) 679.
Passivität des Eisens (Varenne) 356.
Patina, imitirte 289.
Pauspapier, thierisch geleimtes (Benrath u. Franck) 368.
Pechtorf, Zusammensetz. (Zincken) 319.
Peckhamit (J. Lawr. Smith) 697.
Pectinartige Stoffe, Entfernung aus anorganischen Salzlösungen (Rümpler) 482.
Pelletierin, Darst., Eigensch. (Tanret) 297.
Pentabromäthan (J. Denzel) 6.
Pentabromtoluol (Nevile u. Winther) 421.
Pentachloräthan, Dampfspannung (Städel u. Hahn) 392.
Pentathionsäure (Takamatsu u. W. Smith) 530. 661. — Nichtexistenz (W. Spring) 5. 340. — angebl. Nichtexistenz (Kessler) 113.
Pentinsäure, Darst., Eigensch. (Demarçay) 472.
Pepton, Verhältniss zu den Eiweisskörpern (Alb. Kossel) 151. — Physiologie und physiologische Bedeutung dess. (Schmidt-Mühlheim) 453. — zur Kenntniss dess. (Pekelharing) 603. — Nachweis im Harne (Fr. Hofmeister) 619. 634. 651.
Peptone als Nahrungsmittel (Roberts) 533. — Einw. auf das Blut (Albertoni) 604.
Peptonisation (Danilewsky) 745.
Perbromäthylen aus Mucobromsäure (Hill) 325.
Perbrombenzol aus Hexan (Wahl) 177.
Perbromdiphenyl aus Dihexyl (Wahl) 177.
Perchloräthan, Verdampfung ohne Schmelzung (Lothar Meyer) 785.
Perchlorbenzol aus Carbazol (Knecht) 293.
Pereirin, Abstammung, Bestandtheile (Hesse) 372.
Pereirorinde, Abstammung, Bestandtheile (Hesse) 372.
Periodisches Gesetz (Mendelejeff) 801.
Persulfocyansäure, Einw. auf Silbernitrat (Atkinson) 342.
Perubalsam, Prüfung (Grote) 897.
Peruguano (Meyer) 45.
Petroleum, Löslichkeit der Metalle darin (C. Engler) 219. — Prüfung (E. Engler) 219. — Best. der Feuergefährlichkeit (Engler) 266. — pensylvanisches, Cumolgehalt (Engler) 267. — Bleichen (Offenheim) 544. — amerikanisches und russisches (Oglobin) 748. — kaukasisches, Bestandtheile (Beilstein u. Kurbatow) 810. — s. Naphta.
Petroleumprüfer (Saybold, V. Meyer und Haas) 266.
Petroleumrückstände, Producte daraus (Prunier u. Varenne) 359. 548.
Pfannensalze, Analyse (Stolba) 265.
Pferdebohne, Wachsthumsverhältniss (Pott) 361.
Pflauze, Assimilation bei Kohlensäurevermehrung (A. Meyer) 54. — Zerlegung d. CO_2 bei künstl. Licht (Dehérain u. Maquenne) 78. — Function des Kalks im Leben ders. (v. Raumer u. Kellermann) 363.
Pflanzen, Vork. von Ammoniak darin (Pellet) 361. — Prädisposition für gewisse Krankheiten (Sorauer) 694. — Ernährung (Pitsch) 745.
Pflanzenalbinismus (Church) 54. 299.
Pflanzenfarben, Entstehung (Flauhaut) 411
Pflanzenfarbstoffe als Reagentien auf Magnesiumsalz (v. Lepel) 314.
Pflanzenindican, Zersetzung bei Abschluss der Luft (Schunck u. Römer) 132.
Pflanzenmyosin (Weyl u. Bischoff) 26[illegible].
Pflanzenpräparate, Flüssigkeit zum Aufbewahren (Nessler) 54.
Pharaoschlange, neue Art. 76.
Pharmakognostische Notizon (Gebe u. C[illegible] 558.
Phenantren, Constitution (Japp) 102. — Derivate (Anschütz u. J. v. Siemienski) 548. — Constit. (G. Schultz) 570. — [illegible] Sulfosäure dess. (Morton u. Geyer) [illegible]
Phenanthrencarbonsäure (Japp) 248.
Phenanthrencarbonsäure, isomere, Darst., Eigensch., Salze (Japp) 102.
Phenanthrenchinon, Verh. gegen Ammoniak (Sommaruga) 149. — Bildung, Structur (Japp) 295. — Einw. von Benzaldehyd (Japp und Wilcock) 758.
Phenanthrendisulfosäure, Darst. u. Derivate (E. Fischer) 264. — Farbstoffe daraus (E. Fischer) 264.
Phenanthrensulfeïnresorcin, Farbstoffe daraus (E. Fischer) 264.
β-Phenanthrensulfosäure (Morton u. Geyer) 820.
Phenanthrolchinon (Anschütz u. J. v. Siemienski) 548.
Phenochinon, Bildung (O. Hesse) 204.
Phenol, Aethylenderivate (Weddige) 2[illegible] — Einw. von schmelzendem Aetznatron (Barth u. Schreder) 227. — Einw. auf Chloressigsäure (Saarbach) 246. — Phtalein dess. (Baeyer) 345. — Oxydation im Thierkörper (Auerbach) 371. — Verbrennungswärme (v. Rechenberg) 515. — Verh. im Thierkörper (R. Engel) 604
Phenoläther, Verh. im Thierkörper (K[illegible] 603.
Phenoldiazobenzol, Darst. (Mazzara) 14[illegible]
Phenoldisulfosäure, Derivate (Barth und Schmidt) 228. — Farbstoffe daraus (E. Fischer) 264.
Phenole, Einw. des Benzoylchlorids u. Benzotrichlorids (Doebner) 203. — Einw. von Benzotrichlorid (Doebner) 348. — Einw. von Chlorkohlensäureäther (Bender)

344. — substituirte, Oxydation (Magatti) 203. — Einführung von Carboxylgruppen (Senhofer u. Brunner) 263. 531. — flüchtige, im menschlichen Harne (Brieger) 451.
henolorthosulfosäure, Verh. gegen schmelzendes Kali (Herzig) 627.
henolphtaleïn, Sulfosäure dess. (Baeyer) 345. — Methyläther dess. (Baeyer) 345. — Einw. von Ammoniak (Baeyer und Burckhardt) 346. — Constit. (Doebner) 344.
henolreste, substitutionsweise Einführung ders. (Merz u. Weith) 500.
henoxacetsäure (Saarbach) 246.
henylacetamid, Darst., Formel (Posen) 131.
henylacetanilid (A. W. Hofmann) 531.
henylacetonitril, Einw. von Zinkäthyl (Frankland u. Tompkins) 533. 691.
henyläthylamin (Spica) 206.
henyläthylharnstoff (Spica) 206.
Phenylakrylsäure, Darst. (Hodgkinson) 402.
henylamidoessigsäure, Darst., Eigensch. (Tiemann u. Friedländer) 263.
henylangelicasäure, Darst., Umw. in Phenylvaleriansäure (Ad. Baeyer u. Jackson) 150.
henylanthracen (Baeyer u. Schillinger) 345.
henylanthracendihydür (Baeyer u. Schillinger) 345.
henylanthranol (Baeyer u. Schillinger) 345.
henylbenzamid, Einw. des Schwefels (A. W. Hofmann) 131.
henylbetaïn, Darst., Eigensch., Salze (J. Zimmermann) 6.
henylborchlorid, Darst. (Michaelis u. Becker) 166.
henylbromid, Darst. (Greene) 147.
henylbrommilchsäure (Erlenmeyer) 241.
henylbromphenylsulfoharnstoff (Dennstedt) 206.
henylcumarin (Oglialoro) 132.
henylessigsäure, Derivate ders. (Bedson) 130. 248. — Bild. bei der Fäulniss der Eiweisskörper (Ossikovszky) 265. — Einw. von Brom auf Benzaldehyd (Reimer) 311. — Einw. von Natrium auf einige Aethersalze ders. (Hodgkinson) 402. 428. — Darst. (Hodgkinson) 402. — Verbrennungswärme (v. Rechenberg) 515. — Aetherification (Menschutkin) 599.
enylessigsäureäthyläther, Darst. (Hodgkinson) 403.
enylessigsäurebenzyläther, Darst. (Hodgkinson) 403.
enylessigsäureisobutyläther, Darst. (Hodgkinson) 403.
enylessigsäurepropyläther, Darst. (Hodgkinson) 403.
enylglykocyamin (Fr. Berger) 423.
enylhydrazin, Aethylderivate (Fischer u. Ehrhardt) 101.
enyl-α-Hydroxypropionsäure, Darst. Erlenmeyer) 241.
enyljodid. Darst. (Greene) 147.
enylmilchsäure, Constit. (Erlenmeyer) 241.
Phenylnaphtalin, Umw. in Phenylnaphtylcarbazol (Graebe u. Knecht) 53.
enylnaphtylcarbazol (Graebe u. Knecht) 294.
— Synthese (Graebe u. Knecht) 58.
Phenyloxanthranol (Baeyer u. Schillinger) 345.
Phenylphenylenglykokoll (Zimmermann) 819.
Phenylphenylsenföl (A. W. Hofmann) 132.
Phenylphenylenglykokolläthyläther (Zimmermann) 819.
Phenylpropionsäure, Bild. bei der Fäulniss der Eiweisskörper (Ossikovszky) 265. — Aetherification (Menschutkin) 599.
β-Phenylpropionsäurebenzyläther, Darstell. (Hodgkinson) 402.
Phenylsenfölglykolid, Darst., Eigensch. (Liebermann u. Vöitzkow) 212.
Phenylsenfölglykolide (Völtzkow) 691.
Phenylvaleriansäure (Ad. Baeyer u. Jackson) 150. — Constitution (Ad. Baeyer und Jackson) 150.
Philippium, Existenz (Delafontaine) 164.
Phlobaphen, Eigensch. u. Derivate (Böttinger) 502.
Phloroglucin, Synthese (Barth u. Schreder) 227. — Isomere dess. (Gautier) 344. — Einw. von Chlorkohlensäureäther (Bender) 344.
Phloroglucinphtaleïn (Link) 690.
Phloroglucinphtalin (Link) 690.
Phosphate, Vertheilung in Muskeln und Sehnen (Jolly) 38. — Einw. der Schwefelsäure (Post) 207. — Verh. zu citronensaurem Ammoniak (Grupe u. Tollens) 537. — aus Bessemerschlacken (S. G. Thomas) 624. — assimilirbare, Apparate zur Erzeugung ders. (L. W. Beck) 400.
Phosphenylchlorid, Homologe (Michaelis u. Panek) 312. — Einw. einiger Chloride (H. Köhler) 691.
Phosphenylsulfochlorid, neue Synthese (Köhler) 312.
Phosphenyltetrachlorid (H. Köhler) 691.
Phosphoniumjodid, Einw. auf Schwefelkohlenstoff (Jahn) 161. 340.
Phosphor, Ursache des Leuchtens (W. Müller-Erzbach) 5. — Einfluss auf die Harnausscheidung (Cazeneuve) 73. — Verflüchtigung im Vacuum (D. Hermann) 321. — Dauer der Nachweisbarkeit dess. bei Vergiftungen (Medicus) 373. — Löthrohrprobe (Ross) 373. — Nachweis im Harne bei acuter Vergiftung (Pesci u. Stroppo) 380. — Fabrication (Pierre) 384. — Spectrum (Ciamician) 579. — Best. im Eisen und in Eisenerzen (Eggertz, Haswell) 710. — Bestimmung im Eisen und Stahl (Haswell) 760. — Aufsuchung im Harn (F. Selmi) 824.
Phosphorescenz organischer und organisirter Körper (Radziszewski) 585.
Phosphorescirende Pulver (Pfeiffer, Mac Carty u. Talleyrand-Périgord) 224.
Phosphorescirende Substanzen, neue photographische Methode (Warnerke, Darwin u. Bedford) 783.
Phosphorflecken, Erzeugung ders., als Vorlesungsversuch (Merz u. Weith) 354.
Phosphorit, Einw. von Torf (Bielicki) 456.

Phosphoroxychlorid, Einw. einiger Metalle u. Metalloide (Reinitzer u. Goldschmidt) 419.
Phosphoroxyd (Reinitzer u. Goldschmidt) 419.
Phosphorsäure, Trennung von Eisenoxyd und Thonerde (Derome) 41. — zurückgegangene (Petermann) 45; (König) 825. — Best. (C. F. Meyer) 299; (Peitzsch) 825. — Bestimm. im Bier 106. — assimilirbare, Best. (Brunner) 373. — Darst. (Ditte) 386. — Fabrication (Colson u. Guéret) 537. — Best. im Bier (Geissler) 824.
Phosphorwasserstoffe, Verb. mit Chlorwasserstoff (Lemoine) 275.
Photographische Methode, neue, mit phosphorescirenden Substanzen (Warnecke, Darwin u. Redford) 783.
Photometer mittels Quecksilberoxalat (J. M. Eder) 2.
Phtalanil (Doebner) 423.
Phtalideïn des Phenols (Baeyer) 345.
Phtalimid, Destillation über Zinkstaub (S. Gabriel) 691.
Phtalol des Phenols (Baeyer) 345.
Phtalophenon (Baeyer) 345.
Phtalsäure aus Naphtylamin (Monnet, Reverdin u. Nölting) 102. — Verbb. mit den Phenolen (Baeyer) 345. 403. — Verbrennungswärme (v. Rechenberg) 515.
Phtalylchlorid, Constit. (v. Gerichten) 264.
Phtalyltropeïn, Synthese (Ladenburg) 53. 570.
Phylloporphyrin (Hoppe-Seyler) 410.
Picen (Burg) 819.
Picolin, Eigensch. (Richard) 84.
Pigment, Fabrication (Méry) 224.
Pikrinsäure, Verfälschungen (Krätzer) 526.
Pikrotin (Barth u. Kretschy) 134.
Pikrotoxin, Zusammensetz. (Barth u. Kretschy) 134. — Nachweis mittels Chlorzink (Jorissan) 376.
Pilocarpin (Harnack u. Hans Meyer) 708. 759. — Nachweis (Pöhl) 213. — optisceh Eigensch. (Pöhl) 213. — Spaltungsproducte (Pöhl) 213. — Best. (Pöhl) 214. — Darst. (Gerrard) 347.
Pilorcarpinum, pharmakogn. Notizen (Gehe u. Co.) 559.
Pilze, Bildung (Nägeli u. Loew) 231.
Pinakoline (Thörner u. Zincke) 345.
Pinit aus Massachusetts (Crosby) 217.
Pinokone (Thörner u. Zincke) 345.
Piperidin, Ueberführung in Pyridin (Königs) 169.
Piperonylsäure in der Cotorinde (Jobst u. Hesse) 34.
Pittacall (A. W. Hofmann) 52.
Platin, Löslichkeit in Schwefelsäure (Scheurer-Kästner) 564.
Platinbromid, Darst., Eigensch. (V. Meyer u. Züblin) 261.
Platinchlorid, Verh. gegen wässeriges Dimethylanilin (Vincent) 279.
Platinchlorur, Flüchtigkeit in der Glühhitze (V. Meyer) 5.
Platinjodonitrite (Nilson) 261.
Platinmetalle, zur Chemie ders. (Th. Willm) 546.
Platinotypie nach Willis u. Roppe (Fabr. 383.
Platinschwarz, Absorptionsvermögen für Gase (Joulin) 290.
Platinsulfocyanat, neues (Marcano) 277.
Platintiegel, Eigenschaften ders. (Beilstein) 614.
Podophyllin, Zusammensetz. (Guareschi) 370.
Pökeln des Fleisches (Voit) 95.
Polarisation der Melasselösungen, Einfl. des Bleiessigniederschlages (Raffy) 380.
Polarisationsinstrumente für Zuckerbestimmung (Laurent) 435.
Polysulfide, alkalische, thermische Untersuchungen (Sabatier) 562.
Polyverbindungen in der Mineralchemie (Butleroff) 660.
Porcellan, Ofen zum Brennen (F. W. G. Becker) 464.
Porcellanfarben, Einbrennen (Leupold) 464.
Portlandcement (Watson) 329. — Fabrication (Watson) 416.
Posepnyt, Zusammensetz. (Zincken) 559.
Pottasche, directe Best. des Sodagehaltes (v. Hasselt) 375. — Best. des Sodagehaltes (E. Geissler und Graeger) 550. — Darst. (Townsend) 576. — aus Schafwolle (Fleckel) 587.
Pottaschelaugen, rohe, Befreiung v. Schwefel (Chemische Fabrik Rheinau) 336.
Präcipitat, weisser, äthylirter (Köhler) 52.
Presse für ausgelaugte Rübenschnitzel (Röhrig und König) 272.
Presshefenfabrication (Delbrück) 455.
Presskohle mit Asbest (Rocher) 10.
Princip der grössten Arbeit (Potilitzin) 6..
Propargylsäure als Zersetzungsproduct der Acetylendicarbonsäure (Bandrowsky) 4..
Propenylamidophenylmercaptan (A. W. Hofmann) 132.
Propenylbenzolsulfamid (R. Meyer u. Baur) 52.
Propionsäure aus rohen Fettsäuren (Cahours und Demarçay) 115.
Propionylanilid (A. W. Hofmann) 531.
Propylacetal (Girard) 740.
Propylaldehyd (Friedrich) 596.
Propylalkohol, giftige Wirkungen (Dujardin) 172. — Destillation über Zinkstaub (Jahn) 324. 399. — normaler, Verbrennungswärme (Louguinine) 497. — Darst. (Fernbach) 645. — Einwirkung auf Calciumoxychlorid (Ditte) 723.
Propylbenzol, Oxydation im Thierkörper (Nencki u. Giacosa) 695.
Propylbenzolsulfamid, directe Oxydation (R. Meyer u. Baur) 52.
Propylbenzolsulfosäure, directe Oxydation (R. Meyeru. Baur) 52.
Propylbromid, Umw. in Isopropylbromid (Kekulé u. Schrötter) 117.
Propyldiäthylmethylketon (Geuther und Frölich) 467.
Propylen, Verbrnenungswärme (Berthelot) 498.
Propylenglykol, normaler, Verbrennungswärme (Berthelot) 676.

Propylenhydrür, Verbrennungswärme (Berthelot) 498.
Propylglykol, Darst. (Fernbach) 645.
Propylneurin, Darst., Eigensch. (Morby) 650.
Propylphycit (Claus u. Lindhorst) 488.
Protalbstoffe (Danilewsky u. Radenhausen) 519.
Proteïn, verdautes, Best. dess. (Kellner) 378.
Proteïnstoffe, Gewinnung aus Kartoffeln 47. — Trennung von anderen stickstoffhaltigen Körpern (Stutzer) 251. — s. Eiweisskörper.
Proteïnverbb., Best. in Futtermitteln (E. Schulze, R. Wagner) 378.
Psatrit, Zusammensetz. (Zincken) 320.
Pseudocumol aus Guajakharz (Bötsch) 631.
Pseudoleukanilin (O. Fischer u. J. Ziegler) 309.
Pseudoorsellinsäure, Darst. (H. Schwarz) 690.
Pseudopelletierin, Darst., Eigensch. (Tanret) 297.
Ptomaïne (Husemann) 380.
Ptyalin, Wirkung unter verschiedenen Einflüssen (Kjeldahl) 73. — Wirkung mit Diastase verglichen (Defresne) 75.
Pulvinaminsäure (Spiegel) 707.
Pulvinsäure, Bildung, Eigensch. (Spiegel) 707.
Pulvinsäureacetylmethyläther (Spiegel) 707.
Purpur der Alten (Schunck) 571. 708.
Purpurin, Spectrum dess. in Alaunlösung (Morton) 820.
Putzlappen für Metalle 220.
Pyren (W. Smith u. G. W. Davies) 294. 549.
Pyridin, Eigensch. (Richard) 84. — Carbonsäure (Hoogewerff u. van Dorp) 169.
Pyridinbasen, Untersuchung (Richard) 84. — aus Knochenleim (Weidel u. Ciamician) 262. — Bildung und chemische Natur (Oechsner u. Koninck) 679.
Pyridincarbonsäure (Cahours u. Etard) 229. — identisch m. Cinchomeronsäure (Skraup) 262. — dritte (Skraup) 169.
Pyridinreihe (Skraup) 808.
Pyritabbrände, kupferhaltige, Extraction (Schaffner) 87.
Pyrite, Best. des Schwefelgehalts (Fresenius) 55. — steinharte Masse daraus (Berger, Spence) 560. — Best. des Schwefels (Houzeau) 315; (Lunge) 824.
Pyritöfen (Norrington) 128.
Pyrocinchomeronsäure (Hoogewerff u. van Dorp) 169.
Pyrocoll aus Knochenleim (Weidel u. Ciamician) 262.
Pyrogallocarbonsäure (Senhofer u. Brunner) 531.
Pyrogallolanhydrid (Böttinger) 503.
Pyrogallussäure, Einw. von Benzotrichlorid (Doebner) 343. — Einw. von Chlorkohlensäureäther (Bender) 344.
Pyroguajacin, Darst., Eigensch. (Wiesner) 631.
Pyrokomensäure, Formel (Atterberg) 393.
Pyromekonsäure, Formel (Atterberg) 393.
Pyropissit, Zusammensetz. (Zincken) 320.
Pyroretin, Zusammensetz. (Zincken) 320. 559.
Pyroschleimsäure Formel (Atterberg) 393.
Pyrotritarsäure aus Diacetsuccinsäureester (Harrow) 325. — Bildueg (Boettinger) 818.
Pyroxylin, Zusammensetz. (Jos. M. Eder) 170.
Pyrrol aus Knochenleim (Weidel u. Ciamician) 262. — aus Succinimid (Ch. A. Bell) 394.
Pyrrolreihe, Verbb. aus ders. (Ciamician) 613.

Quartation des Goldes mittels Cadmium (v. Jüptner, Kraus) 375.
Quartenylamidophenylmercaptan (A. W. Hofmann) 532.
Quarz, künstliche Darst. (Hautefeuille) 314.
Quebracho, Cortex; pharmakogn. Notizen (Gehe u. Co.) 558.
Quebrachogummi (Hager) 237.
Quebracholiolz (Hager) 237.
Quebrachorinde (Hager) 237.
Quecksilber, Nachweis (Lefort) 104. — Erkennung (Jüptner) 251. — Best. in thierischen Leichnamen (Orloff) 615. — Gewinnung aus den Erzen (Pichler) 748. — Einw. von Schwefelsäure u. Salpetersäure (Braham) 756.
Quecksilbermercaptid, Verh. bei höherer Temperatur (Rob. Otto) 500.
Quecksilberoxyd, oxalsaures, Reduction im Lichte (J. M. Eder) 2. — schwefelsaures: mono-, di- u. trithiobasisches Quecksilbersulphat (Spring) 20.
Quecksilberoxydsalze, Verh. gegen wässeriges Dimethylanilin (Vincent) 279.
Querciglucin (Gautier) 345.
Quetschhahn (Knies u. H. v. Jüptner) 179.
Quintenylamidophenylmercaptan (A. W. Hofmann) 132.
Quintoxylanilid (A. W, Hofmann) 531.

Rapid-Entwickeler (Eder) 575.
Raps, Eiweisskörper (Ritthausen) 230.
Rauch, Reinigung (Johnson u. Hobbs) 220.
Reactionen, Einfluss des Wassers (Muir u. Slater) 81. 274. — Geschwindigkeit (Pawlewski) 274.
Rechtsweinsäureäther, Drehungsvermögen (Anschütz) 648.
Reflexionscuprumeter (Bayley) 315. 769.
Refractometer (Lenz) 551.
Regenerativbeleuchtung (Siemens) 329.
Reis, Gewinnung von Stärkemehl (Garton) 400.
Reiseskizzen aus Nordamerika (H. Hartmann) 86.
Reservestoffe, Einfluss des Kali auf die Bildung ders. (Magersteiu) 821.
Resorcin, Einw. des Benzoylchlorids und Benzotrichlorids (Doebner) 203. — Einw. von Benzotrichlorid (Doebner) 343. — Oxydation zu Phloroglucin (Barth und Schreder) 228. — Einw. von Chorkohlensäureäther (Bender) 344. — physiologisches, Verh. (Brieger) 372. — als Desinfectionsmittel (Andeer) 535. — Einwirk. von Harnstoff (Birnbaum u. Gregor Lurie) 689.

Resorcinbenzoïn, Einw. von Benzotrichlorid (Doebner) 343.
Resorcindisulfosäure (Tedeschi) 228.
Retinit, Zusammensetz. (Zincken) 319. 320.
Retinol, Reinigung (Kelbe) 176. 221. 352.
Retortenöfen mit Gasfeuerung (Langner) 272. — mit Generativfeuerung (Haupt u. Mendheim) 272.
Reussinit, Zusammensetz. (Zincken) 320.
Rhodanplatin (Marcano) 277.
Rhodanverbb., Synthese (Tscherniak) 47.
Rhodium, Legirungen, Einw. von Säuren mit Blei und Zink (Debray) 433.
Rieselfelder (Stiemer) 46.
Roccellsäure aus Roccella frutectosa (Hesse) 102.
Roggen, Zusammensetz. (Delbrück) 455.
Roggenmehl, Nachweiss von Mutterkorn (Böttger) 768.
Roheisen, Entphosphorn (Ehrenwerth) 44. 46. — Massenez) 86. 748. — (Massenez, Ehrenwerth, Kupelwieser) 105. — (Balling) 208. — (R. v. Wagner) 399. — (Harmet) 400. — Kupelwieser u. Gautier) 412. — (Reade) 416. — (Tunner u. Kupelwieser) 587. — Reinigung (Servois und Teltgen) 352. — s. auch Eisen.
Rohrzucker, Gehalt an reducirendem Zucker Meissl) 41. — Verh. zu Silberoxyd (E. Salkowski) 394. — Verbrennungswärme (v. Rechenberg) 515. — Einw. von Diastase und Säure (v. Rechonberg) 676. — Invertirungsgeschwindigkeit (Urech) 679. — Inversion (v. Lippmann) 810.
Rohsoda, Zerstörung der Cyanide, Sulfide etc. (Glover) 95.
Roquefortkäse, Reifen dess. (Sieber) 264.
Rosanilin, Constit. (Rosenstiehl) 309. 403. — Bildung (Girard u. Pabst) 569.
Rosanilingruppe, Farbstoffe (Emil Fischer u. Otto Fischer) 131.
Rosanilinsulfosäuren, Darst. (Jacobsen) 400.
Rosen, indische (Douglas) 46.
Rosenöl (Douglas) 46.
Rosthornit, Zusammensetz. (Zincken) 320.
Rothholz, Unterscheidung (v. Höhnel) 106.
Rothweine, Nachweis von Rosanilinverbb. (Wartha) 315.
Rouge français, Constit. (v. Miller) 207.
Rubiansäure, Zersetzung (Schunck u. Römer) 133.
Rubidin, Darst. aus versch. Früchten (A. u. G. del Negri) 135.
Rubidion. kohlens., Schmelzpunkt (Carnelley u. Williams) 339.
Rubidiumplatojodonitrit (Nilson) 261.
Rubus Chamaemorus, Farbstoff dess. (Cech) 820.
Rübe s. Zuckerrübe.
Rübenblätter aus den Samen, Oxalsäuregehalt (Alex. Müller) 410.
Rübenbrei, Einw. von Kalk (Stammer) 206.
Rübengallerte, chem. Natur (Bunge) 106.
Rübenreibe (Gigot) 76.
Rübenrohzucker, Vork. von Vanillin (Scheibler) 263.
Rübensaft, Prüfungsapparat für Alkalität und Säuregehalt (G. Le Docte) 185. — Gährung in den Diffuseuren (Millot und Maquenne) 88.
Rübensamen, Zusammensetz. (Pellet und Liebschütz) 505.
Rübenschnitte, Entgasung (Bergreen) 4[illegible].
Rübenzuckermelassen, Schwergährigkeit (Märcker u. Neale) 76.
Rufigallussäure, Umwandlungsproducte (J. Schreder) 503.
Runkelrübenblätter, Oxalsäuregehalt (Alex. Müller) 410. — Veränderung beim Einsäuren in Mieten (O. Kellner) 694.
Runkelrübensamen, Oxalsäuregehalt (Alex. Müller) 410.
Russ, optische Eigensch. (Rosicky) 100.
Ruthenfordit (Shephard) 632.
Saccharimeter (Laurent) 185.
Saccharin, Darst., Eigensch. (Peligot) 34. — ähnlich mit Trehalose (Berthelot) 52. — Bildung, Eigensch. (Peligot) 395.
Saccharosen, Bemerkung (Berthelot) 52.
Sacchulmin (Sestini) 810.
Sacchulminsäure (Sestini) 810.
Säure $C_4H_8NO_2$ aus Asparagin und Methyljodid (Griess) 22.
Säureimidchloride, Einwirkung von Alkoholen u. Phenolen (Wallach u. Liebmann) 342.
Säuren, einbasische, Einfluss der Isomerie auf die Esterbildung (Menschutkin) 22. — ungesättigte (Fittig) 115. — gefärbte, Gehaltsermittelung (Salomon) 181. — aromatische, Einw. von schmelzendem Aetznatron (Barth u. Schreder) 228. — Einw. wasserentziehender Mittel (Vangel) 277. — organische, Einw. auf Mineralien (Bolton) 374. einbasische, ungesättigte, Aetherification (Menschutkin) 598.
Safran, Apparat zur mechanischen Verarbeitung (Borg u. Thiercelin) 16. — Verfälschung (Arthur Meyer) 455.
Safranin, Bildung (Bindschedler) 207.
Saladinkaffee (P. Schwing) 176.
Salbei, ätherisches (Muir) 450.
Salbeicampher (Muir) 450.
Salbeiöl, ätherisches (Muir) 760.
Salicin, Nachweis mittels Chlorzink (Jorissen) 376.
Salicylaldehyd, Einw. vnn Essigsäureanhydrid (Barbier) 130.
Salicylamid, Einw. von Salzsäure (Schulerud) 650.
Salicylanilid, Nitrirung (Mensching) 346.
Salicylorthonitranilid (Mensching) 346.
Salicylsäure, Nachweis im Wein (Weigert) 56. — Uebergang in die Milch der Wöchnerinnen (Pauli) 152. — Aethylenderivate (Weddige) 204. — antiseptische Wirkungen (A. Schultz) 248. — Einw. wasserentziehend. Mittel (Vangel) 277. — zerstörende Wirkung der Holzsubstanz auf dieselbe (Kolbe) 358. 501. — Wirkung ders. (W. Hempel) 421. (E. von Meyer) 515. — Verbrennungswärme (v. Rechenberg) 515.

Salicylsäurefrage, zur Beurtheilung ders., gegen Hempel (Kolbe u. E. v. Meyer) 358.
Salicyltropeïn, Synthese (Ladenburg) 53. — physiologische Wirkung (Ladenburg) 369.
Saligenin, neue Synthese (Greene) 149. — Derivate (Bötsch) 630.
Salinenproduction in Preussen in 1878 63. — in Deutschland in 1877 und 1878 79.
Saliretin (Giacosa) 247.
Salireton (Giacosa) 247.
Salpeterbildung, Ferment (Th. Schlösing u. A. Müntz) 7.
Salpetersäure, Einw. auf Nitrate (Ditte) 113. — Gehalt ders. in der Luft (Macagno) 225. — Bildungswärme (Berthelot) 322. (Thomsen) 387. 499. — Best. als Stickoxyd mittels Eisenchlorür (Warington) 373. 615. — Einw. von Zinnchlorür (von Dumreicher) 594.
Salpetersäureäthyläther, Bildungswärme (Berthelot) 323. — Reduction durch Alkohol (Bertrand) 487.
Salpetersäureanthracen (Liebermann und Lindemann) 705.
Salpetersäureferment (Ferrand) 408.
Salpetersaure Salze, Bildungswärme (J. Thomsen) 196. — (Berthelot) 323. — Bildungswärme (J. Thomsen) 387.
Salpetrige Säure, Best. im Bleikammerprocess (Mactear) 171. — Bildungswärme (Berthelot) 322. — (J. Thomsen) 387. 499. — Einw. von Zinnchlorür (v. Dumreicher) 594. 685.
Salpetrigsäuredämpfe, Constit. und Darst. (Witt) 226.
Salviol (Muir) 450. — Prüfung ders. auf SO_2 u. As (Ziegler) 615.
Salze, Diffusion in wässr. Lösungen (Lang) 401. — Einfluss der Temperatur auf Vertheilung (Soret) 657. — basische, thermische Untersuchungen (Berthelot) 673. — Zersetzung durch Flüssigkeiten (Ditte) 722. — Einfluss der Zeit bei Bildung ders. (Berthelot) 737. — Temperaturveränderung beim Auflösen (Rosenfeld) 777.
Salzlösungen, Verdampfung (Piccard) 48. — Diffusion (Schuhmeister) 209. — Eindampfen (Yeomans) 224.
Salzsäure, Dichte bei höherer Temperatur (Crafts) 194. — Absorption von Ammoniak durch Wasser (Rosenfeld) 779. — Prüfung auf SO_2 und As (Ziegler) 615. s. Chlorwasserstoffsäure.
Samarium aus dem Samarskit (Marignac) 356.
Samarskit, Erden dess. (Marignac) 355. 755.
Samen, Widerstandsfähigkeit gegen Gase u. Flüssigkeiten (Giglioli) 216. — Einfl. von lang andauernder Kälte auf die Keimfähigkeit (de Candolle u. Pictet) 216. — Prüfung und Controle in Schweden (Lyttkens) 363. — Farbe ders. als Kennzeichen der Güte (Nobbe) 363.
Santelholz, Unterscheidung (v. Höhnel). 106.
Santonin, Nachweis mittels Chlorzink (Jorissen) 376. — Derivate (Cannizzaro u. Carnelutti) 708.
Sappanholz, Unterscheidung (v. Höhnel) 106.
Sarkosin, Verh. im Thierkörper (E. Salkowski u. Nencki) 453.
Saturation mit festem Kalk (Rionák) 811.
Sauerdornholz, Unterscheidung (v. Höhnel) 106.
Sauerstoff, volumetrische Aequivalenz mit Chlor (A. W. Hofmann) 4. — Best. des in Wasser gelösten (König) 171; (König u. Krauch) 537. 770. — Gehalt in der Luft (Macagno) 225. — Condensation in Holzkohle (Joulin) 289. — Spectrum (Ciamician) 579.
Sauerstoff, activer, Best. im Barium- und Wasserstoffsuperoxyd (Bertrand) 347. — flüssiger, Dichte dess. (Offret) 417.
Sauerstoffstere, Uebereinstimmung mit der Chlor-, Brom- u. Jodstere (H. Schröder) 161.
Scandin aus dem Samarskit (Marignac) 355. (Nilson) 612.
Scandinerde (Nilson) 612.
Scandium, Existenz (Delafontaine) 164. — Spectrum (Thalén) 564. — Atomgewicht und die wichtigsten Eigenschaften (Nilson) 612.
Scandiumhydrat (Nilson) 612.
Scandiumoxyd (Nilson) 612.
Scandiumsalze (Nilson) 612.
Scapolitfamilie, neues Mineral (Shephard) 632.
Schafwollpottache (Fleckel) 587.
Scharlach, Biebericher (v. Miller) 423; (Vignan u. Bras-Brasson) 541; (Nietzki) 819.
Schaumwein, Bereitung (Gressler) 775.
Scheideschlamm, Wiedergewinnung der Magnesia (Rümpler) 464.
Scheidetrichter (Kolbe u. E. v. Meyer) 446.
Schiefer, künstlicher 47. — bituminöse, Prüfung auf Handelswerth (Kienlen) 428.
Schieferöle, Rückstände aus der Fabrication ders. (Bong) 715.
Schiessbaumwolle, Untersuchung der Explosionsgase (Sarrau u. Vielle) 391.
Schiesspulver, Untersuchung der Explosionsgase (Sarrau u. Vielle) 391. — Analyse, (Wagner) 824.
Schiffsböden, Mittel gegen Zerstörung (Hannay) 368. — Schutzmittel (Holtzapfel) 400.
Schildsamenrinde (Hager) 237.
Schlacke vom Entphosphorn, Benutzung als Dünger (Pochin) 96.
Schlacken vom Hohofen, Verwerthung 94.
Schlackencement 719.
Schlafsucht der Seidenraupen (Cech) 696.
Schlagende Wetter, Auffindung und Messung in Gruben (Liveing) 712.
Schlammregen im südl. Frankreich (Jussieu) 397.
Schlanit, Zusammensetz. (Zincken) 559.
Schleimgährung, Mittel dagegen 106.
Schmelzpunkte, Best. dess. (Roster) 321; (Schertel) 210.
Schmiedeisen, physikal. Eigenschaften (Holley) 44.

Schmiermittel (Munger) 96. — (Crane) 240.
Schmieröle, Untersuchung (F. Fischer, F. Frese u. Borchers) 553. — Bestimmung der Zähigkeit (Fischer) 775.
Schnitzelpresse f. Rüben (Rudolph, Haase) 76.
Schönit, Verarbeit. auf Kaliumsulfat (Dupré u. Hake) 352.
Schrift, erhabene, auf Glas (Grüne) 128. — auf Geweben, Papier (Hickisson) 224.
Schüttelapparat, neuer (Schwarzenbach) 180.
Schwefel, Bestimmung in der Kohle (Nakamura) 55. — Best. in Pyriten (Fresenius) 55; (Houzeau) 315; (Lunge) 824. — Best. in Steinkohlen, Anthracit und Coaks (Tschirikow) 537. — Best. im Schwefelkies (Deutecom) 537. — Verbrennung im trockenen Sauerstoff (Schützenberger) 82. — Best., Prioritätsansprüche (Fahlberg u. Iles) 171. — Best., zugleich mit Chlor und N. (Spica) 249. — Verflüchtigung im Vacuum (D. Hermann) 321. — Verbindungsform in der Kohle (Wallace) 329. — Verbrennungswärme (J. Thomsen) 387. — Verbrennungsrückstand (Ch. Jones) 418. — Oxyde dess., Bildungswärme (Berthelot) 513. — Spectrum (Ciamician) 579. — Einw. des Wassers (Colson) 594. — Gewinnung als Nebenproduct der Sodafabrication (Pechiney) 608. — Gewinnung (Aarland) 800.
Schwefelaluminium, thermische Untersuchung (Sabatier) 353.
Schwefelammonium, Bildungswärme (Berthelot) 323. — Ammoniumpolysulfide, Bildungswärme (Sabatier) 563.
Schwefelarsen als Gift (Ossikovsky) 826.
Schwefelchrom: Chromsulfid (Groeger) 261. — Chromsesquisulfid, Darst., Eigensch. (Moissan) 356. — Chromsulfür, Darstell., Eigensch. (Moissan) 356.
Schwefelcyanmethyl, Umwandl. in höherer Temperatur (A. W. Hofmann) 568.
Schwefeleisen, Entzündung der Mischung dess. mit Schwefelsäure durch einen warmen Glasstab, als Vorlesungsversuch (Merz u. Weith) 354.
Schwefelhydantoïn, Einwirkung von Chlor (Kramps) 342.
Schwefelhydantoïnsäure (Kramps) 342.
Schwefelkalium: Kaliumpolysulfide, Bildungswärme (Sabatier) 562.
Schwefelkies, Best. des Schwefels (Deutecom) 537; (Fresenius) 55.
Schwefelkiesrückstände, Entschwefelung (Paur) 416.
Schwefelkohlenstoff, Entzündung durch einen warmen Glasstab, als Vorlesungsversuch (Merz u. Weith) 354. — färbende Substanz darin (Reichl) 420. — Reaction des Antimonchlorids (Arm. Bertrand u. Finot) 661. — Best. kleiner Mengen (A. W. Hofmann) 711. — Bildungswärme (Berthelot) 801.
Schwefellauge, Analyse (Jurisch) 671.
Schwefelmagnesium, thermische Untersuch. (Sabatier) 353.
Schwefelmetalle, Bildungswärme (J. Thomsen) 196.
Schwefelnatrium: Natriumpolysulfide (Chapman) 341. — Bildungswärme (Sabatier) 562.
Schwefelphosphor, flüssiger (H. Schulze) 595.
Schwefelquecksilber: neue basische Quecksilbersulfidsalze (Spring) 20.
Schwefelsäure, Apparat zur Concentration (Faure und Kessler) 144. — arsenfreie, Darstellung (Selmi) 210. — Concentration derselben, Explosion dabei (Kühlmann) 328. — Fabrication (Hartmann) 512. — Bildungswärme (Berthelot) 513. — wasserfreie, technische und merkantilische Notizen (Gehe u. Co.) 542. — Concentration (Nobel) 544. — Darstellung (Townsend) 576. — Absorption aus Röstgasen (Freytag) 592. — Aetherification (Villiers) 597. — freie, Nachweisung im Essig (Huber) 670.
Schwefelsäureäthyläther, neutraler, Darst. (Villiers) 488.
Schwefelsäureanhydrid, Bildung beim Verbrennen des Schwefels in Sauerstoff (Schützenberger) 82. — Verbindungswärme (Berthelot) 562.
Schwefelsaure Salze, Bildungswärme (J. Thomsen) 196.
Schwefelsilicium, thermische Untersuchung (Sabatier) 353.
Schwefelwasserstoff, Verh. gegen die Salze schwerer Metalle (Dellfs) 162. — Wasserstoffsupersulfid, Bildungswärme (Sabatier) 563. — secundäre Reaction mit Natriumhyposulfit (Bellami) 661.
Schwefelzink, Darst. (Griffiths u. Cawley) 272.
Schweflige Säure, Darst. (Mactear) 95. — Sättigung von Lösungen damit (Klinghammer) 128. — Bindung ders. (Goodfellow u. Landsberg) 239. — Behandlung (Allen) 384. — Bildungswärme (Berthelot) 513.
Scillaïn (Jarmersted) 37.
Sebacylsäure aus rohen Fettsäuren (Cahours u. Demarçay) 115..
Seepflanzen, Gewinnung (Thiercelin) 576.
Sehnen, Phosphate darin (Jolly) 38.
Seifenflüssigkeiten, Gewinnung von Extractölen (Gawalowsky u. Kurz) 224.
Selen, Spectrum (Ciamician) 579. — Dampfdichten (Deville u. Troost) 580.
Selenchrom: Chromselenür, Darst., Eigenschaften (Moissan) 356. — Chromsesquiselenid, Darstell., Eigenschaften (Moissan) 356.
Selenige Säure, Constit. (Michaelis u. Landmann) 340.
Selenwasserstoff, Darst. (Etard u. Moissan) 594.
Senf, weisser, Glykosid dess. (H. Will und A. Laubenheimer) 6.
Senföle, aromatische, isomere Base (A. W. Hofmann) 131.
Sequoien (Lange u. Steinthaler) 706.

Serumalbumin in den Muskeln (Demant) 694.
Sesam, Eiweisskörper (Ritthausen) 230.
Siedepunktsdifferenzen, constante (Winkelmann) 723.
Siedetemperaturen, correspondirende (Dühring) 753.
Siegburgit, Zusammensetz. (Zincken) 320.
Signirtinte (Bering) 655.
Silber, Werthverhältniss zum Gold (Soetbeer) 15. — volum., Best. nach Volhard (Jüptner) 104. — Photochemie dess. (v. Eder) 261. — im Alterthume (Frantz) 396. — Wiedergewinnung aus Emulsionen (Abney) 527. — Wiedergewinnung aus Rhodansilber (v. Jüptner) 572, — Einw. von Wasser auf die Haloidsalze (Potilitzin) 626.
Silberantimonoxyd, weins. (Cooke) 419.
Silberbrechweinstein (Cooke) 419.
Silberoxyd, acetylendicarbons. (Bandrowski) 52. — diäthyläthylenmilchsaures (Schirkoff) 116. — dibromacetylendicarbonsaures (Bandrowski) 52. — dioxyfumarsaures (Tanatar) 117. — dipropyläthylmilchsaures (Schirokoff) 116. — β-methyloxyglutars. (Sorokin) 117. — persulfocyans. (Atkinson) 342. — salpeters., Bildungswärme (Berthelot) 323; (J. Thomsen) 390. — schwefelsaures, Darstellung (Braham) 756.
Silberplatojodonitrit (Nilson) 261.
Silber- und Goldproduction seit der Entdeckung Amerikas (Soetbeer) 15.
Silbersalze, Verh. gegen wässriges Dimethylanilin (Vincent) 279.
Silbertritoxyd, Bildung (Berthelot) 277. — thermische Untersuchung (Berthelot) 738.
Silberultramarin (Heumann) 83. 341.
Silicioxalhydrat (Friedel u. Ladenburg) 326.
Silicium, Best. im Eisen und Stahl (Brown) 374. — Spectrum (Ciamician) 579. — Aethylreihe (Friedel u. Ladenburg) 599. — Bestimmung im Eisen und Stahl (Haswell) 760.
Siliciumhexabromid (Friedel u. Ladenburg) 327.
Siliciumhexachlorid (Friedel u. Ladenburg) 327.
Siliciumhexäthyl (Friedel u. Ladenburg) 326.
Siliciumhexajodid (Friedel u. Ladenburg) 326.
Siliciumhydrür, Zersetzung durch Electricität (Ogier) 66.
Siliciumoxydhydrat, Zusammensetzung (v. Bemmelen) 626.
Siliciumsubjodid (Friedel u. Ladenburg) 326.
Siliciumwasserstoff, s. Siliciumhydrür.
Sinalbin, Darstellung, chem. Natur, Eigenschaften (H. Will u. A. Laubenheimer) 6.
Sinalbinsenföl, Darst., Zusammensetz., Spaltung (H. Will u. A. Laubenheimer) 6.
Sinapin aus Sinalbin (H. Will u. A. Laubenheimer) 6.
Sinistrin (Reidemeister) 808.
Skatol, empirische Formel (M. Nencki) 7. — chemische Constit. (v. Ossikovszki) 263. Bildung (Nencki) 695.
Skatolbildende Substanz aus Eiweiss (E. Salkowski u. H. Salkowski) 215.
Skleretinit, Zusammensetz. (Zincken) 319.
Skorodit, Darstellung (Verneuil u. Bourgeois) 217.
Soda, Darstellung (Townsend) 576. — Darst. aus Sulfat mittels Kalk u. Schwefel (Gutzkow) 328. — Best. in der Pottasche (v. Hasselt) 375; (E. Geissler u. Graeger) 550.
Sodafabrication (Glover) 95; (Mond) 96; (Stevensen) 128.
Sodafabriksinspection, englische (Lunge) 328.
Sodalaugen, rohe, Befreiung von Schwefel (Chem. Fabrik Rheinau) 336.
Soja hispida, Zusammensetz. (Pellet) 410. — dextrinartige Substanz ders. (Levallois) 500.
Solenhofener lithographischer Stein, Analyse (Janecek) 130.
Sonnenblume, Eiweisskörper (Ritthausen) 230.
Sorbin, Darstellung (C. Vincent) 679.
Sorbinsäure (Stahl, Landsberg, Engelhorn) 115. — Structur (Menschutkin) 166. — — Aetherification (Menschutkin) 599.
Sorbit, Darstellung (C. Vincent) 679.
Spaltpilze, Lebensfähigkeit bei fehlendem Sauerstoff (J. W. Gunning) 9. — Einw. von aromatischen Fäulnissproducten (Wernich) 409.
Spaltpilzgährungen (Fitz) 489.
Specifische Wärme, Best. nach der Abkühlungsmethode (Neesen) 722.
Specifisches Gewicht, Beziehung zum Moleculargewicht aus Flüssigkeiten (Thorpe(481.
Speckstein, Analyse (Stolba) 396.
Spectra der weissen Fixsterne (H. W. Vogel) 491.
Spectralanalyse, quantitative (v. Norden) 103. — mit der Wasserstoffflamme (H. W. Vogel) 170.
Spectroskopische Notizen (H. W. Vogel) 170.
Spectroskopische Untersuchungen (Ciamician) 578.
Spectropyrometer (Crova) 145.
Spectrum des Kohlenstoffs (Lockyer) 754.
Speisewasser, Reinigung (K. u. Th. Möller) 240.
Spiegelplatten, Belegung (Maugin) 47.
Spinell, Künstliche Darst. (Meunier) 280.
Spirgatis, Zusammensetz. (Zincken) 320.
Spiritusdestillationsapparat (Hecht, Savary, Ilges) 93.
Spiritusfabrication, Verbesserungen 76. — Neuerungen 93.
Spiritusreinigungs- und Controleapparat (Wagner u. Ballenstedt) 93.
Spodium, s. Knochenkohle.
Spodiumwäsche, selbstthätige (Havelka und Mesz) 272.
Spörgelarten, cultivirte (Möller-Holst) 745.
Sprengelpumpe (Rood) 773.
Sprosspilze, Einw. von aromatischen Fäulnissproducten (Wernich) 409.
Spüljauchenrieselung bei Berlin (A. Müller)

Tetraphenyläthylen (Friedel u. Balsohn) 313.
Thalictrin, Darst., Eigensch. (Hanriot und Doassans) 103. 631.
Thallium, elektrolytische Best. (Schucht) 374.
Thalliumoxyd, salpeters., Bildungswärme (J. Thomsen) 390.
Thalliumplatojodonitrit (Nilson) 261.
Thalpotasimeter (Klinghammer) 240.
Thebaïn, Nachweis mittels Chlorzink (Jorissen) 376.
Thee, über den böhmischen (Belohonbek) 152. — Best. des Theïns (Patrouillard) 427.
Theer, animalischer, Verbb. darin (Weidel u. Herzig) 23.
Theer, animalischer, Bestandtheile (Weidel u. Ciamician) 166. 227. 262.
Theerfarbenindustrie, Fortschritte in den letzten zehn Jahren (Nietzky) 455.
Theerfarbenproduction, annähernder Werth (Caro) 88.
Theerverdichtungen, Verhütung bei der Darst. von Leuchtgas (Klönne) 384.
Theïn, Best. im Thee (Patronillard) 427.
Thenardit, Vork. in Sibirien (Biel) 396.
Theobrominsäure (von der Becke) 541.
Thermoregulator, elektrischer (Scheibler) 180.
Thiacetanilid (Wallach) 311.
Thiacetmethylanilid (Wallach) 311.
Thiacetorthotoluidid (Wallach) 311.
Thiacetparatoluidid (Wallach) 311.
Thiamide, Beiträge zur Kenntniss ders. (Wallach) 311.
Thierkörper, aromatische Producte (Baumann) 214.
o-Thioameisensäurebenzyläther, Krystallform (Dennstedt) 205.
Thiobasisches Quecksilbersulfat (Spring) 20.
Thiobenzoësäurebenzyläther (Rob. Otto u. Lüders) 519.
Thioformobromanilid (Dennstedt) 206.
Thioglykolsäure (Andreasch) 227. 500.
Thiophenol, öliges (Merz u. Weith) 204.
Thiosulfonsäure, Aether ders. (R. Otto) 484.
Thiotetrapyridin (Cahours u. Etard) 229.
Thonarten, Priesener (Stoklasa) 314.
Thonböden, chemisch-physikalische Analyse (Sestini, Funaro u. Pellegrini) 346.
Thone der Ackererden, Kaligehalt (Perrey) 234. — für Ziegelfabrication (Olschewsky) 239.
Thonerde, Trennung von Phosphorsäure (Derome) 41. — Darst. aus Beauxit (Behnke) 47. — essig-weinsaure, Darst. (Athenstädt) 480. — essigcitronensaure u. essigmilchsaure (Athenstädt) 832. — Verb. mit Kohlensäure u. Ammoniak (M. Barth) 545.
Thulium, Existenz (Delafontaine) 164. — Eigensch. (Clève) 661. — Spectrum (Thalén) 664.
Thymol, Anwendungen 45. — Alkoholderivate (Paternò u. Canzoneri) 148. — Einw. auf Chloressigsäure (Saarbach) 246. — Derivate (Paternò u. Canzoneri) 818.
Thymolglykolsäure (Spica) 818.
Thymus Serpillum, ätherisches Oel (Jahns) 370.
Tillandsiafaser (Höhnel) 88.
Tintenstifte 94.
Titanchlorid, Einw. auf Essigsäureanhydrid (Bertrand) 277.
Titanit (Stoklasa) 138.
Todtenstarre (Boehm) 745.
Töpferwaaren, Bunzlauer (Olschewsky) 95.
Toluidin, Abkömmlinge (Staats) 149.
m-Toluidin, neue Darstellungsweise (Widmann) 808.
o-Toluidin, Verb. mit Quecksilberbromid u. -jodid (Klein) 423.
p-Toluidin, Verb. mit Quecksilberjodid u. -bromid (Klein) 423. — Oxydationsproducte (W. H. Perkin) 532. 629.
Toluidine, Derivate ders. (Cosack) 532.
Toluol, Einw. von Brom (Jackson u. Field) 501. — aus Guajakharz (Bötsch) 631.
α-Toluoldisulfosäure (Fahlberg) 757. — Constitution (Claesson u. Berg) 515.
Toluolmetasulfosäure, sogenannte Beckurts'sche (Rob. Otto) 501.
α-Toluylamid, Darst. (Reimer) 311.
Toluylendiamine (Nietzki) 53.
Toluylsäuren, Derivate ders. (Ador u. Billet) 130.
Tolyläthylsulfoharnstoff (Staats) 149.
α-Tolylalkohol, Derivate (Spica) 206.
Tolylglykocholl (Staats) 149.
m-Tolylharnstoff (Cosack) 532.
o-Tolylisocyanat (Nevile u. Winther) 132.
Tolylphenol, Darst. (Nazzara) 148.
Tolylphenylsulfoharnstoff (Staats) 149.
Tolylphosphorchlorür (Michaelis u. Panek) 812.
p-Tolylsäure, Aetherification (Menschutkin) 599.
Tolylsenföl (Staats) 149.
Tolylsenfölglykolide (Völtzkow) 691.
Tolylsulfoharnstoff (Staats) 149.
Tolylsulfurethan (Liebermann u. Natanson) 692.
Tolyltriparatolylentriamin (W. H. Perkin) 532.
o-Tolylurethan (Nevile u. Winther) 132.
Tolylverbindungen, substituirte (Stebbin) 817.
Tonhöhe, Best. ders. als Vorlesungsversuch (Mach) 445.
Torbanit, Zusammensetz. (Zincken) 559.
Tournanteöl 175.
Toxicologie. Bedeutung der Ptomaïne (Husemann) 380.
Traubenpilz, Schwefel als Mittel gegen dens. (Moritz) 363.
Traubensäureäther, Herst. (Anschütz und Pictet) 487.
Traubenzucker, neue Gährung dess. (Boutroux) 600. — Verh. zu Kupferoxydhydrat (Worm Müller und J. Hagen) 616. — Spaltung (Emmerling) 807.
Trehalose, ähnlich m. Sacoharin (Berthelot) 52.
Triacetin (Kablukoff) 648.
Triacetonamin, Verh. zu Jodäthyl (W. Heintz) 166.
Triacetondiamin (Heintz) 612.
Triacetylphenolphtalol (Baeyer) 345.
Triacetylphlobaphen (Böttinger) 503.

Triäthenylbuttersäure (Geuther u. Frölich) 467.
Triäthylborin (Etard) 755.
Triamidotriphenylmethan, zweites (O. Fischer u. J. Ziegler) 309.
Tribenzoylmorphin (Polstorff) 135.
Tribenzoylphlobaphen (Böttinger) 503.
Tribenzylamin (Frankland u. Tompkins) 533.
Tribenzylpholphin. Oxyde (Fleissner) 691.
Tribenzylphosphinjodid (Fleissner) 691.
Tribromäsculetin (Liebermann u. Knietsch) 706.
Tribromäthylenbromid aus Mucobromsäure (Hill) 325.
Tribromdiacetäsculetin (Liebermann und Knietsch) 706.
Tribromkynurin (Brieger) 451.
Tribrommonochloraceton (Claus u. Lindhorst) 488.
Tribromresochinon, Constit. (Stenhouse und Groves) 516.
Tribromtoluole, sechs (Nevile u. Winther) 421.
Tricarbinole (Kolbe) 724.
Tricarbopyridinsäure aus den Chinaalkaloiden (Hoogewerff u. van Dorp) 169.
Trichloracetanilid (Wallach u. Kamenzki) 327.
Trichloracetäthylamid (Wallach u. Kamenzki) 327.
Trichloracetylcyanid, Derivate (Claisen und Antweiler) 791.
-Trichloräthan, Dampfspannung (Staedel u. Hahn) 392.
-Trichloräthan, Dampfspannung (Staedel u. Hahn) 392.
Trichlorcarbazol (Knecht) 293.
-Trichlornaphtalin, Darst. (Widmann) 53.
Trichlorphenol, medicinische u. antiseptische Wirkung (Dianin) 689.
Trimethylamin, Vork. im Hopfen (Griessmayer) 174. — Bildungswärme (Berthelot) 583. — Einw. von Aethylchlorid (Duvillier Buisine) 612. — Trennung von seinen Begleitern (Eisenberg) 649.
Trimethylanisolammonium (Griess) 308.
Trimethylbenzbetaïn, Darstellung, Formel (Griess) 24.
Trimethylen, Verbrennungswärme (Berthelot) 498.
Trimethylfluoresceïn (Schwarz) 170.
Trimethylnitrophenolammonium (Griess) 308.
Trimethylphenolammoniumbasen (Griess) 206.
Trinitroorthochlorbenzparatoluid (Schreiber) 311.
Trioxymaleïnsäure, Darst. (Tanatar) 597.
Triparatolylentriamin (W. H. Perkin) 532.
Triphenyläthylamin (Spica) 206.
Triphenylcarbinorthocarbonsäure (Baeyer) 345.
Triphenylguanidin, Bildung (Girard und Pabst) 569.
Triphenylmethanorthocarbonsäure (Baeyer) 345.
Trisulfocarbons. Alkalien, Zers. im Organismus (Lewin) 38.
Trithiobasisches Quecksilbersulfat (Spring) 20.
Triticin (Reidemeister) 808.
Trockenapparat mit continuirlichem warmen Luftstrome (Müncke) 444.
Trockenapparate, Sicherheitsvorricht. (Süss) 774.
Tropasäure, künstliche Bildung (Ladenburg u. Rügheimer) 295.
Tropeïn, physiologische Wirkung (Ladenburg) 369.
Tropeïne (Ladenburg) 570.
Tropidin, Bildungsweise (Ladenburg) 207.
Tropidinplatinchlorid, Krystallform (Bodewig) 207.
Tuffsteinproben aus der Gegend von Teplitz (Stoklasa) 139.
Tyrosin, chemische Constit. (v. Ossikovszki) 263. — Fäulniss (W. Baumann) 695.
Tysonit von Colorado (Allen u. Comstock) 396.

Ueberchlorsaures Kali, Bildung aus chlorsaurem Kali und Zinnchlorür (R. Böttger) 277.
Ueberschwefelsäure, Verbindungswärme (Berthelot) 198. — Darst. durch Elektrolyse (Berthelot) 210. — Stabilität unter dem Einflusse von Schallschwingungen (Berthelot) 210.
Ulminkörper, Synthese ders. (Millot) 298.
Ulminsubstanzen (Sestini) 810.
Ultramarin (Heumann) 211. — Const. (Endemann) 789. — Einwirkung von Chlorwasserstoff bei höherer Temperatur (Silber) 789.
Ultramarinroth, Bereitung (Zeltner) 352.
Ultramarinverbindungen (Heumann) 83. 341. 531.
Umbellol aus Onodaphne (Stillmann) 370.
Umwandlungen, successive (Berthelot) 723.
Unkrautsamen, Keimkraft (Hänlein) 694.
Unterchlorsalpetersäure (Goldschmidt) 275. — Best. im Bleikammerprocess (Mactear) 171. — Bildungswärme (Berthelot) 322. — (J. Thomsen) 389. 499.
Unterschweflige Säure, Einw. auf Jod (Pickering) 347.
Unorganischer Substanzen, Schmelzpunkte und Siedepunkte (Carnelley u. Williams) 339.
Unverbrennliche Stoffe (Martin u. Tessies) 272.
Uran, Atomgewicht (Jul. Donath) 227. — elektrolytische Best. (Schucht) 374. — Verbb. mit den alkalischen Pyrophosphaten und Metaphosphaten (Chastaing) 564. — Fluorverbb. (Ditte) 625.
Uranit von Branchville, Zusammensetz. (Comstock) 314.
Uranoxyd, Fällung durch Ammon (Zimmermann) 40.
Uranoxydoxydul, spec. Wärme (Jul. Donath) 227.
Uranoxydsalze, Verh. gegen wässeriges Demethylanilin (Vincent) 279.
Uranoxyfluorür (Ditte) 625.
Uranverbb., Elektrolyse (E. F. Smith) 291.
Uranylfluorür (Ditte) 625.

Uranylsalze, Reaction auf Curcumapapier (Zimmermann) 756.
Uranylsulfid, Zersetzungs- und Umwandlungsproducte (Zimmermann) 756.
Ureïde, Kenntniss ders. (Mulder) 170. — zur Kenntniss ders. (Kramps) 342.
Urethane, substituirte (Cosack) 532.
Urobilin, präformirtes im Harn (E. Salkowski) 426.
Urochloralsäure, Entstehung (Bornträger) 520.
Uvinsäure, Bildungsweise (Böttinger) 818.

Valeraldehyd, Einwirkung von Acetylchlorid (Simpson) 793.
Valeriansäure, officinelle (Hager) 75.
Valeriansäurelacton (Messerschmidt) 393.
Valerylen, Umw. in Cymol und Benzolkohlenwasserstoffe (Bouchardat) 565.
Vanadate, eine neue Eigenschaft (Hautefeuille) 358.
Vanadin im käuflichen Aetznatron (Ed. Donath) 226. — elektrische Best. (Schucht) 374. — Fluorverbb. (Baker) 449.
Vanadverbb., Elektrolyse (E. F. Smith) 291.
Vanillin, Vork. in Rohzuckern (Edm. O. v. Lippmann u. Stammer) 205; (Scheibler) 263. — Verh. im Thierkörper (Preusse) 411.
Varech, Bereitung (Thiercelin) 537. — Extraction des Jods (Tanatar) 714.
Vaseline, vergleichende Untersuchung (Fresenius) 329. — Verh. zu Jodtinctur (Fabini) 330. — vergleichende Untersuchungen (Dietrich-Helfenberg) 330. — technische und merkantilische Notizen (Gehe u. Co.) 541.
Vegetation, Beschädigung durch saure Gase (Schroeder) 46. — Wirkung des elektrischen Lichts (Siemens) 821.
Veratrin, Nachweis mittels Chlorzink (Jorissen) 376.
Verbindungen, ungesättigte (Armstrong) 227. — organische, Zersetzung durch Zinkstaub (Jahn) 323. 392.
Verbrennungswärme zur Erklärung chemischer Processe (v. Rechenberg) 676. — Messung durch Detonation (Berthelot) 778. — des Glycerins u. Aethylenglykols, Bestimmung ders. (Louguinine) 780.
Vercobalten (Fleitmann) 128.
Verdampfung von Salzlösungen (Piccard) 48. — ohne Schmelzung (Lothar Meyer) 785.
Verdauung, Wärmetönung bei ders, (Maly) 520. — Einfl. einiger Salze u. Alkaloide (Wolberg) 603.
Verdauungsferment, ein bei der Brotbereitung sich bildendes (Scheurer-Kestner) 214. — des Feigenbaumes (Bouchut) 599.
Verdünnungswärme, Relation zur Lösungswärme (Berthelot) 49.
Verdünnungs- u. Lösungswärme (Berthelot) 737.
Vermessingen (Herz) 105.
Vernickeln (Weston) 77. — (Fleitmann) 128.
Verschluss für Behälter, die kaustisches Natron etc. enthalten (Most) 368.
Versilbern von Metallwaaren (Krupp) 592.
Verstärken von Gelatinenegativen (Voge Edwards) 118.
Verzinnen v. Eisen (Lavender u. Richards) 8[illegible]
Vespium (Rammelsberg und Scacchi) 22[illegible]
Vesuvlava, Behandlung bei hoher Temp ratur mit Dämpfen von Kochsalz u Wasser (Coppola) 139.
Vinylbromür, Photopolymerisation 565.
Violanilin, Bildung (Girard u. Pabst) 569
Viscum album, Säure dess. (Pavlevsky) 7[illegible]
Volum, spec., u. Krystallisation (Thorpe Watts) 81.
Volumchemische Studien (Ostwald) 180.
Volumconstitution flüssiger Verbb. (H. Schr der) 657.
Vorlesungsapparat zur Demonstration d Verflüssigung der Gase (Hofmann) 1[illegible]
Vorlesungsversuch (Merz u. Weith) 354. — Ameisensäure, Darst. aus Kohlenox (Merz u. Weith) 354. — Auftreten v Ozon beim Verdampfen (R. Böttger) [illegible] — Best. der Tonhöhe (E. Mach) 445. — Diffusion von Gasen durch Flüssigkeit und poröse Wände (St.-Cl.-Deville) 1[illegible] — Kupfer und Schwefelwasserstoff (Me u. Weith) 354. — Oxalsäure, Darst. au Ameisensäure (Merz u. Weith) 354. — Phosphorflecke (Merz und Weith) 354. — Reduction der Haloidsalze durch Wasse stoff (A. Potilitzin) 20. — Schwefeleise (Merz u. Weith) 354. — Schwefelkohle stoff, Entzündung durch Berührung mi einem heissen Glasstabe (Merz u. Weith 354. — Wasserstoff für Kohlenoxyd (Me und Weith) 354. — Zersetzung von Jo metallen durch Erhitzen (Merz u. Weit 354. — Zersetzung von Wasserdampf dur Magnesium (Leffmann) 661. — Apparat dazu (Mills) 354.
Vulpinsäure, Darst. und Derivate (Spiege 707.

Wachsthum der Waldbäume, Einfl. d Lichtes und der Humusdecke (Gurnau 216.
Wachs, Untersuchung (Hager) 367. 382.
Wärme, spec., Veränderlichkeit mit d Temperatur (Flawitzky) 578. — Bestim mung nach d. Abkühlungsmethode (Neese 722.
Wärme, strahlende, Absorption in Gas und Fetten (Lecher u. Pernter) 577.
Wässer, Turiner (Lieben) 327.
Wage, mit verändertem Systeme (Westph 447.
Wagen, analytische, mit constanter E pfindlichkeit (Markl) 722.
Walchowit, Zusammensetz. (Zincken) 320
Wandtafeln, Lackiren (Christians) 238. — s. Schulwandtafeln.
Wasser, destillirtes, ammoniakfrei 78. — Best. der organ. Substanzen (Lechartie 249. — Ausdehnung durch die Wärm (Cassamajor) 290. — Turiner (Cannizzar 327. — Nachweis im Alkohol und Aeth (Mann) 426. — freiwillige Oxydation org

ischer Substanz (Frankland) 455. 604. — influss der Luft auf die organische Substanz (Halcrow u. Frankland) 455. 604. - organische Substanz darin (Kingzelt) 73. — Best. der temporären Härte dess. Vartha) 536. — hartes, gegenüber dem eichen (Tidy) 574. — doppelte Zersetzung bei Abwesenheit dess. (Potilitzin) 30. — Einw. des Schwefels (Colson) 594. - des Radbuzaflusses (Stolba) 633. — lestimmung in Steinkohlen (Tschirikoff) 60.
sserbäder, Sicherheitsvorrichtung (Süss) 74.
sserdampf, atmosphärischer, Best. (Rüorff) 192. 443. - Dichte bei hoher Temeratur (Crafts) 194. — Zersetzung durch lagnesium als Vorlesungsversuch (Leffiann) 661.
ssergas, Herst. und Carburirung dess. ivesey u. Kidd) 441. — (G. S. Dwight) 89.
schwässer, Gewinnung von Extractölen Sawalovsky u. Kusz) 224.
sserstoff, dichte bei hoher Temperatur 'rafts) 194. — Darst. (Selmi) 226. — 'ondensation in Holzkohle (Joulin) 289. Substitution für Kohlenoxyd als Vorsungsversuch (Merz u. Weith) 354. — 'erbrennungswärme (Berthelot) 498. — estimmung in Steinkohlen (Tschirikoff) 50.
sserstoffeisen (Hughes) 587.
sserstofflinien, neue (H. W. Vogel) 491.
sserstoffsäuren Aetherification (Villiers) 56. — Reaction auf wasserfreie (J. Thomsn) 196.
serstoffsuperoxyd, vermeintliche Bildung ei der langsamen Verbrennung des Phosiors (Mc. Leod) 82. — (R. Böttger und in Babo) 162. — Zersetzung bei Gegenart von Alkalien (Berthelot) 199. — chöne) 340. — Stabilität unter dem influsse von Schallschwingungen (Berelot) 210. 340. — Einw. auf Silberyd und metallisches Silber (Berthelot) 7. — Zersetzung durch übermanganures Kali (Berthelot) 276. — Verh. zu dkalium (Schöne) 340. — Best. des tiven O (Bertrand) 347. — Bildung bei nw. von feuchtem Phosphor auf Luft eeds) 530. — thermische Untersuchung erthelot) 738.
serstofftritoxyd, Bildung (Berthelot) 276.
serquecksilberluftpumpe, selbstthätige Babo) 191.
chselwasser, Zusammens. (Giermanski) 3.
n, Best. des Extractgehaltes (Nessler) . — Analyse (Ulbricht) 54. — Nachis von Salicylsäure (Weigert) 56. — fälschter, mikroskopische Untersuchung . Müller) 88. — böhmischer (Simaček) 6. — Extract- u. Aschengehalt (Kayser) 5. — Untersuchung (Wartha) 315. — plosion beim Erhitzen (Wartha) 329. — Best. des Glycerins (Raynaud) 378. — Best. des Extracts (Grete) 551. — Nachweis fremder Farbstoffe (Dupré) 712. — Auffindung fremder Farbstoffe (Dupré) 551. — russischer, Zusammensetz. (Cech) 748.
Weinanalyse (Ulbricht) 380. — (Armsby) 713.
Weinbeeren, Farbstoff ders. (Andrée) 251.
Weinbergdüngung (P. Wagner u. Prinz) 504.
Weingeist, einheitliche Bestimmungsmethode (Dahlen) 45. - Gewinnung aus gemischten Maischen (Magerstein) 455.
Weinsäure, Einw. wasserentziehender Mittel (Vangel) 277. — Einw. auf Mineralien (Bolton) 374. — Fabrication (Dietrich) 496. — Verbrennungswärme (v. Rechenberg) 515. — Einw. von Jod (Birnbaum und Gaier) 567.
Weinsäureäther, Herst. (Anschütz u. Pictet) 487.
Weizen, geölter, Erkennung (Boeltger) 718.
Weldonschlamm, Zusammensetz. (Post) 207. — (Lunge) 207. — Zusammensetz. (Glover, Pattinson, Laidler, Glendinning, Affleck und Stuart) 512. — (Post u. Lunge) 522. — Prüfung (Jurisch) 670.
Werkblei, Entsilberung auf Rozan (Cookson) 89.
Wheelerit, Zusammensetz. (Zincken) 319.
Wicke, narbonnische, Wachsthumsverhältnisse (Pott) 362.
Wismuthoxyd, salpetersaures, basisches, arsenfrei (R. Schneider) 20.
Wismuthsalze, Verh. gegen wässeriges Dimethylanilin (Vincent) 279.
Wismuthtrichlorid, krystallisirtes (Merz und Weith) 227.
Wolframbronze (Philipp u. Schwebel) 51.
Wolframbrosäure (D. Klein) 666.
Wolframverbb., Elektrolyse (E. F. Smith) 291.
Wolle, Beizmittel (Ducancel) 496. — Oxydationsproducte (Wanklyn u. Cooper) 820.
Würzen, Einfl. auf die Vergährung ders. (Griessmayer und Hansen) 455.

Xanthogensäure Verh. ders. im thierischen Organismus (Lewin) 151.
Xanthogensäure als Fällungsmittel der Eiweisskörper (Zöller) 631.
Xenylamin (Zimmermann) 819.
p-Xylendiamin (Nietzki) 343.
m-Xylenol aus Aldehydharz (Ciamician) 262.
Xylidin. Derivate (Wroblevsky) 626.
Xylochinon (Nietzki) 343.
Xylol, Derivate (Nietzki) 343. — aus Guajakharz (Bötsch) 631.

Y_α, neue Erde aus dem Samarskit (Marignac) 356.
Ytterbin, aus dem Samarskit (Marignac) 355. — Eigensch. (Nilson) 564.
Ytterbium, Existenz (Delafontaine) 164. — Atomgew. u. charakteristische Salze (Nilson) 563. — Spectren (Thalén) 664.
Yttererde, aus dem Samarskit (Marignac) 355.

Yttriumgruppe, Absorptionsspectren (Soret) 782.
Yttriumplatojodonitrit (Nilson) 261.
Yttrotantalit von Coosa (Shephard) 632.

Zähigkeit, spec., der Flüssigkeiten (Pribram u. Handl) 182.
Zahnkitt, Zusammensetzung (Stolba) 455.
Zellmembran der Pilze, nicht identisch mit Cellulose (Nencki u. Schaffer) 24.
Zersetzung, doppelte, bei Abwesenheit von Wasser (Potilitzin) 580.
Ziegel, basische, als Ofenfutter (Riley, Siemens, Richards, Williamson, Bell) 10. — feuerfeste, Herst. (Gebr. Ramdohr) 544.
Ziegenmilch, condensirte (Godefroy) 455.
Zink, Bestimmung (Volhard) 40. — Best. auf galvanischem Wege (Millot) 104. — volumetrische Best. nach Schaffner (Braunlechner) 187. — Löslichkeit im Petroleum (C. Engler) 219. — Phosphate und Arseniate (Demel) 226. — Siedepunkt (H.-St.-Cl. Deville u. Troost) 305. — Werthbest. (Beilstein u. Jawein) 426. — moleculare Erscheinungen (Rammelsberg) 507. — Einw. des Wassers (Roques) 546. — Trennung von Co, Ni, Fe, Me u. U (Zimmermann) 40. — Trennung von Cadmium (Iver) 616. — Nachweis (Rob. Otto) 711.
Zinkdämpfe, Absaugen ders. (Kosmann) 239.
Zinkerz, Agglomeration mit Kohle (Binon und Grandfils) 464.
Zinkhüttenprocesse, Verbesserung (Binon und Grandfils) 87.
Zinkmuffelofen (Haupt) 239.
Zinköfen mit senkrechtstehenden Retorten (Binon u. Grandfils) 239. — mit directer und Gasfeuerung (Hauzeur) 289.
Zinkoxyd, Darst. (Parnell) 48. — parazuckers. (Habermann) 256. — Charakteristik dess. (Brügelmann) 545. — in alkalischer Lösung Prescott) 625.
Zinkpigment, Fabrication (Parnell) 384.
Zinkplatojodonitrit (Nilson) 261.
Zinksalze, Verh. gegen wässeriges Dimethylanilin (Vincent) 279.
Zinkstaub, Werthbestimmung (Drewsen) 56. — Werthbest. (Beilstein u. Jawein) 426. 775.
Zinkweiss, Darst. (Komorek) 528.
Zimmtaldehyd als Spaltungsproduct bei der Fibrinpankreasverdauung (Ossikovszky) 265.
Zimmtsäure, Aetherification (Menschutkin) 599. — Einw. von übermangans. Kali (Rich. Meyer u. Baur) 681.
Zinn von Birma, Siam und Malacca (Reyer) 44. — Trennung von Antimon (Dewey) 56. — in Tasmanien u. Australien (Reyer) 119. — Löslichkeit im Petroleum (C. Engl… 219. — moleculare Erscheinungen (Ra… melsberg) 507.
Zinnchlorid, Einw. auf Essigsäureanhyd… (Bertrand) 277.
Zinnchlorür, Verh. zu chlors. Kali (R. Bött… 276. — Dampfdichte (V. Meyer u. Z… lin) 354.
Zinnoxychlorid, Darst. (R. Böttger) 2…
Zinnoxydhydrat, Zusammensetz. (v. … melen) 626.
Zinnoxydsalze, Verh. gegen wässeriges … methylanilin (Vincent) 279.
Zinnoxydulsalze, Verh. gegen wässeriges … methylanilin (Vincent) 279.
Zirkonsalze, Verh. gegen wässeriges D… thylanilin (Vincent) 279.
Zoogloea, Bildung (Nencki u. Schaffer …
Zucker, Best. mittels KCy (Ulbricht) 5… — Best. in der Rübe und den Zuckerfab… cationsproducten 105. — Best. mit … moniakalischer Kupferlösung (Battan… 251. — Best. in der Rübe nach Sche… (Tollens) 380. — Best. durch Polaris… (Laurent) 435. — Best. mit Kupferl… (Worm, Müller u. Hagen) 713. — Q… dess. bei der Zuckerruhr (Adamkie… 236. — neutraler, u. Invertzucker (H… Déon) 279. — neutraler (Gayon) 2… — Gewinnung aus Rüben, Rohrsaft, M… etc. (Löwig) 368. — Absorption dur… Knochenkohle (Mott) 539. — Bildung … der Leber (Seegen u. Kratschmer) … — Inversion durch Kohlensäure (E… v. Lippmann) 667. — *Behandlung* … Säuren (Sestini) 810.
Zuckerarten, Verh. zu alkalischen Kup… u. Quecksilberlösungen (Soxhlet) 24… Werthbest. (Mott) 552.
Zuckercouleur (Matejcek) 809.
Zuckerfabrication, Verbesserungen … Bildung brennbarer Gase in den D… säuren (Knauer) 87. — (Millot und M… quenne) 88.
Zuckerkalk, Gewinnung aus Melasse … toja, Steffen und Drucker) 368; (W… rich) 96.
Zuckerlösungen, Reinigung (A. Scott, J. Scott und Oglivie) 560.
Zuckerlösung, Klärung (Decastro) 1…
Zuckerrohr, Analysen 88.
Zuckerrübe, Untersuchung 105. — (… Scheibler, Sachs) 106. — s. a. Rüb…
Zuckerrübensaft, Reinigung mittels K… säurehydrat (Virbans) 480.
Zuckersäfte, Best. des Kalkes (Seibt) …
Zündhölzer, Herst. (Sudheim u. Kappen…

11

12

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

PERIODICAL